

"Estudio de sistemas catalíticos aplicados a la producción de hidrógeno a partir de glicerol"

Tesis de Doctorado

Ivana Natalia Buffoni

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis:

Dra. Nora Nancy Nichio, Dr. Francisco Pompeo

Jurado de Tesis:

Dra. María Alicia del Huerto Ulla (INCAPE-UNL)

Dr. Fernando Javier Mariño (ITHES-UBA)

Dr. Eduardo López (PLAPIQUI-UNS)

Fecha de la defensa oral y pública:

20 de Diciembre del 2018

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a las personas que más me han ayudado en el desarrollo de este trabajo, mi directores Nora y Francisco, y a Gerardo.

Quiero agradecer de manera muy especial a mis compañeros, Martín y Laura, con quienes compartí los mejores momentos.

Mi agradecimiento más profundo es a Matías, mi compañero en la vida, que me acompañó en este camino desde el principio junto Valentina, Joaquín y finalmente Eva.

Al CONICET por la beca otorgada para la realización de esta Tesis.

A la Universidad Nacional de La Plata, la Facultad de Ingeniería y el CINDECA, donde pude desarrollar las experiencias de laboratorio necesarias para la elaboración de este trabajo.

ÍNDICE

	Página
Resumen	1
<hr/>	
Capítulo I: <i>Glicerol y sus aplicaciones</i>	3
<hr/>	
I. Introducción	4
I.1 Biomasa y biocombustibles	4
I.2 Biodiesel en Argentina	9
I.3 Principales vías de valorización del glicerol	15
I.3.1 Oxidación selectiva	18
I.3.2 Deshidratación	20
I.3.3 Eterificación	21
I.3.4 Hidrogenólisis	24
I.3.5 Obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis	25
I.3.5.1 Conversión fotocatalítica	26
I.3.5.2 Reformado seco con CO ₂	27
I.3.5.3 Oxidación parcial o gasificación	28
I.3.5.4 Reformado autotérmico con O ₂ y H ₂ O	30
I.3.5.5 Reformado con agua en fase supercrítica	32
I.3.5.6 Reformado con agua en fase líquida	33
I.3.5.7 Reformado con agua en fase vapor	35
Referencias bibliográficas	38
Capítulo II: <i>Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno</i>	45
<hr/>	
II. Revisión bibliográfica sobre reformado con vapor de agua del glicerol	46
II.1 Evolución de las investigaciones sobre catalizadores metálicos soportados	48
II.2 Evolución de las investigaciones sobre catalizadores de Níquel	55
II.3 Estudios sobre la termodinámica del proceso	66
II.4 Estudios sobre cinética y mecanismos de reacción	70
II.5 Desactivación catalítica	76

II.5.1 Desactivación por formación de coque	77
II.5.2 Desactivación por sinterizado de la fase metálica	80
II.6 Objetivos y alcance del trabajo de tesis	85
Referencias bibliográficas	87

Capítulo III: <i>Experimental</i>	95
--	-----------

III. Contenido del capítulo	96
III.1 Técnicas de evaluación catalítica	96
III.1.1 Equipo experimental	96
III.1.2 Determinación de las condiciones experimentales para la reacción de reformado con vapor de glicerol	98
III.1.2.1 Limitaciones difusionales al transporte de materia	98
III.1.2.2 Reacción en fase homogénea	100
III.1.2.3 Determinación de las condiciones de reacción	101
III.1.3 Análisis cromatográfico	101
III.1.3.1 Análisis cromatográfico de los productos gaseosos	101
III.1.3.2 Análisis cromatográfico de los productos líquidos	102
III.1.4 Cálculos de conversión y selectividad	103
III.2 Técnicas de caracterización	104
III.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	105
III.2.2 Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)	106
III.2.3 Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA)	108
III.2.4 Quimisorción de H ₂	110
III.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	111
III.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	113
III.2.7 Análisis Termogravimétrico (TPO-TGA)	114
III.2.8 Punto de Carga Cero (PZC: Point of Zero Charge)	115
III.2.9 Espectroscopia Raman	115
III.2.10 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	116
Referencias bibliográficas	120

Capítulo IV: <i>Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt</i>	122
---	-----

IV. Introducción	123
IV.1 Catalizadores de Níquel	123
IV.1.1 Preparación de los soportes	124
IV.1.2 Preparación de los catalizadores	125
IV.1.3 Caracterización de los soportes	126
IV.1.4 Caracterización de los catalizadores	134
IV.1.5 Resultados de actividad catalítica	143
IV.2 Catalizadores de Platino	149
IV.2.1 Preparación de los catalizadores	150
IV.2.2 Caracterización de los catalizadores	150
IV.2.3 Resultados de actividad catalítica	152
IV.3 Conclusiones parciales del capítulo	154
Referencias bibliográficas	155

Capítulo V: <i>Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol</i>	160
--	-----

V. Contenido del capítulo	161
V.1 Reformado de alcoholes C3: 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y glicerol.	161
V.1.1 Esquemas de reacción	169
V.2 Caminos de reacción para el glicerol	173
V.3 Reacciones laterales que conducen a la formación de coque: Análisis por TPO/TGA y Microscopia Raman in-situ	175
V.4 Conclusiones parciales del capítulo	179
Referencias bibliográficas	180

Capítulo VI: <i>Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa</i>	181
---	-----

VI. Contenidos del capítulo	182
VI.1 Preparación de los soportes	182
VI.2 Preparación de los catalizadores	183
VI.3 Caracterización de los soportes	183
VI.4 Caracterización de los catalizadores	191
VI.5. Resultados de actividad catalítica	200
VI.6 Desactivación de los catalizadores	203
V.7 Conclusiones parciales del capítulo	206
Referencias bibliográficas	207

Capítulo VII: <i>Conclusiones y perspectivas</i>	209
---	-----

VII.1 Conclusiones generales	210
VII.2 Perspectivas	213

Anexo I: <i>Trabajos publicados</i>	215
--	-----

Resumen

Para promover el desarrollo de tecnologías y producción de hidrógeno, Argentina promulgó la ley nacional N° 26.123 en 2006. Esto ha demandado la generación de conocimiento y la formación de recursos humanos que permitan en un futuro cercano el desarrollo de tecnología propia. Sumado a esto, el fuerte carácter agrícola-forestal de la Argentina permitiría generar un desarrollo industrial estratégico a partir del aprovechamiento de la biomasa para la generación de hidrógeno y biocombustibles.

En este sentido, nuestro país tiene disponibilidad de glicerol a partir de la industria de biodiesel, de bajo costo, por lo que resulta de interés estudiar la obtención de hidrógeno a partir del glicerol.

Mientras el reformado del metano con vapor tiene muchos años de desarrollo de catalizadores comerciales y reactores industriales, el reformado con vapor de glicerol comenzó a ser estudiado por unos pocos grupos de investigación del mundo desde el año 2007.

En este contexto, esta tesis ha planteado como objetivo general desarrollar catalizadores metálicos soportados que permitan obtener hidrógeno a partir del glicerol, empleando bajas temperaturas de reacción, que posibiliten la sustentabilidad del proceso.

En el Capítulo I, esta tesis presenta una introducción a la temática, focalizando fundamentalmente la importancia de la producción del biodiesel en la Argentina, y en consecuencia la disponibilidad de glicerol. Se indican brevemente las principales vías de valorización del glicerol.

En el Capítulo II se realiza una revisión de los trabajos científicos más relevantes en reformado de glicerol con vapor desde el año 2005 hasta la actualidad. A pesar de los avances alcanzados, aún no se ha logrado un nivel de conocimiento que permita la aplicación tecnológica industrial, lo que indica la necesidad de avanzar en esta temática.

En el Capítulo III se describe en primer lugar, la técnica de evaluación catalítica, incluyendo el equipo experimental y la selección de las condiciones operativas utilizadas. Se detallan además las técnicas experimentales empleadas en la preparación y caracterización de los catalizadores.

La bibliografía indica que los catalizadores basados en los metales de transición son activos para el reformado en fase vapor del glicerol. En el Capítulo IV se presentan los resultados del estudio de la preparación, caracterización y evaluación de la actividad de catalizadores de Pt y Ni empleando diferentes soportes, con el objetivo de evaluar el

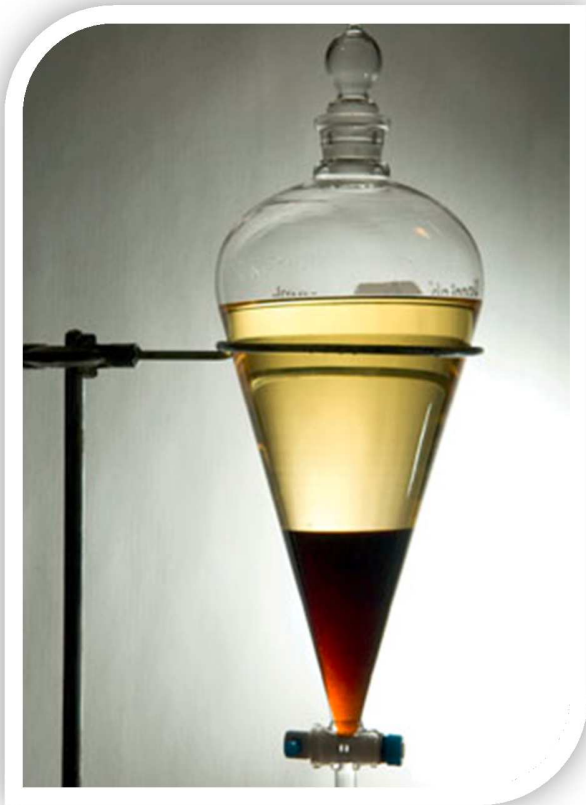
efecto de las propiedades del soporte y del tamaño de partícula sobre la selectividad a hidrógeno.

A partir de la selección de un soporte de características neutras y alta área superficial como SiO_2 y de una fase activa como Pt, fue posible estudiar el reformado a temperaturas inferiores a 450 °C. Se presentan en el Capítulo V las posibles vías de reacción principal a productos gaseosos y reacciones laterales a productos líquidos. En este capítulo, además se presenta el estudio de las reacciones de reformado con vapor de 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, acetol y etilenglicol, con el objetivo de dilucidar la complejidad de reacciones que están presentes en el reformado del glicerol. A partir del estudio de alcoholes de tres átomos de carbono (C_3), más simples que el glicerol, se puede identificar la contribución de las reacciones de ruptura de los enlaces C-C frente a las reacciones de ruptura de los enlaces C-O.

Para confirmar los caminos de reacción propuestos para el glicerol se realizaron ensayos complementarios con acetol y etilenglicol, para identificar caminos de reacciones laterales que conducen a la desactivación del catalizador por deposición de carbón.

En el Capítulo VI, se muestran los resultados del estudio de la preparación, caracterización y evaluación de la actividad de catalizadores de Pt empleando soportes de base carbonosa que poseen como características principales elevada superficie específica, mesoporosidad y no presentan sitios ácidos superficiales que promuevan reacciones de deshidratación. En la primera parte de este capítulo se presentan los métodos de preparación de los soportes y de los catalizadores, y posteriormente los resultados de caracterización de los mismos mediante distintas técnicas tales como TPR, TPO, TEM, XPS, Raman, entre otras. Al final del Capítulo VI, se presentan los resultados correspondientes al comportamiento catalítico, al análisis de estabilidad de los catalizadores, correlacionando estos resultados con la caracterización de los materiales. Finalmente, en el Capítulo VII, se presentan las conclusiones consideradas más importantes, discutidas y señaladas a lo largo de esta presentación.

CAPÍTULO I



Glicerol y sus aplicaciones

*Glicerol y sus aplicaciones***I. Introducción****I.1 Biomasa y biocombustibles**

Las reservas limitadas de los combustibles fósiles convencionales, el crecimiento cada vez mayor de la población y la contaminación que produce el uso de estos combustibles ha llevado a la búsqueda de combustibles alternativos más económicos, eficientes y menos contaminantes. En la última década hubo un intenso desarrollo de procesos focalizados en nuevas tecnologías que requieren el uso de materias primas renovables [1].

El término **biomasa** incluye toda la materia orgánica que tiene su origen inmediato en un proceso biológico. La formación de biomasa vegetal está basada en el proceso de fotosíntesis que a partir de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico, y de una fuente energética de irradiación (luz), lleva a cabo un proceso de síntesis en los vegetales terrestres y algas, que da lugar a moléculas orgánicas con alto contenido de energía química. De acuerdo con su origen, la biomasa se puede clasificar en:

Biomasa natural, producida en los ecosistemas naturales. Aunque es una de las principales fuentes energéticas en los países en vías de desarrollo, no es la más adecuada para un aprovechamiento energético masivo, ya que origina una rápida degradación de los ecosistemas.

Biomasa cultivada, generada con fines energéticos y no alimentarios (leñosa y herbácea). Se pueden diferenciar dos tipos, los orientados a la producción de materiales leñosos con especies arbóreas de crecimiento rápido como álamo, pinos, eucaliptos y los orientados a la producción de especies vegetales anuales.

Biomasa residual, generada como residuo en los procesos productivos de los sectores agrícola, forestal e industrial, y residuos urbanos. También incluyen los residuos de la industria agrícola resultantes del acondicionamiento y selección de los granos cosechados, como las cascarillas de arroz y girasol. Por su parte, los de origen forestal proceden de los tratamientos silvícolas de mejora y mantenimiento de las masas forestales (ramas, residuos de la poda), y los generados en el procesamiento industrial de la madera. También se considera en este grupo a la fracción orgánica o biodegradable de los residuos domésticos e industriales, los cuales no sólo no tienen

Glicerol y sus aplicaciones

valor económico en el contexto en que se generan, sino que suelen provocar problemas ambientales en su gestión y eliminación [2, 3].

Por lo tanto, la biomasa está constituida por carbohidratos (azúcares, almidones, celulosa), aceites, grasas, lignina y proteínas. Los almidones y la celulosa son polisacáridos que tienen que ser hidrolizados para poder obtener los azúcares. Estos pueden transformarse en combustibles líquidos (biocombustibles) o gaseosos (biogás, bio-hidrógeno), o en productos químicos [3].

La palabra **biocombustibles** define a todos los compuestos combustibles líquidos generados de manera renovable a partir de la biomasa, y son alternativos a los combustibles fósiles.

La principal ventaja de los biocombustibles es que no contribuyen a aumentar la cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera [2, 3].

Los biocombustibles más conocidos son los siguientes:

- **Bioetanol**: etanol producido a partir de biomasa o de la fracción biodegradable de los residuos. Actualmente la oferta de bioetanol representa aproximadamente el 85% de la oferta de biocombustibles del mundo.
- **Biodiesel**: éster metílico producido a partir de aceite vegetal o animal de calidad similar al gasoil.
- **Green diesel**: éster producido a partir de la hidrogenación de aceites vegetales o sebo animal similar al gasoil.
- **Biogás**: combustible gaseoso producido a partir de biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos y puede ser purificado hasta alcanzar una calidad similar a la del gas natural.
- **Biometanol**: metanol producido a partir de la biomasa.
- **Biodimetiléter**: dimetiléter producido a partir de la biomasa.
- **Bio-ETBE (etil ter-butil éter)**: ETBE producido a partir del bioetanol.
- **Bio-MTBE (metil ter-butil éter)**: combustible producido a partir del biometanol.
- **Biocarburentes sintéticos**: hidrocarburos sintéticos o sus mezclas, producidos a partir de la biomasa.
- **Bio-Butanol**: alcohol producido a partir de la fermentación de residuos vegetales, especialmente de trigo y maíz.

Glicerol y sus aplicaciones

•*Hidrobiodiesel*: combustible producido por hidrogenación/isomerización de aceite vegetal o animal.

•*Bio-kerosén*: fracción liviana de la destilación de biodiesel obtenida por transesterificación, que es utilizable en mezclas como combustible para aeronaves.

•*Bio-hidrógeno*: hidrógeno producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos [3].

En el caso del gasoil, el bio-sustituto más probable son los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos contenidos en aceites vegetales, el biodiesel.

En el caso de las naftas, el bio-sustituto es el etanol, que puede utilizarse directamente como aditivo antidetonante en pequeñas proporciones (5-10%), o transformado en el aditivo ETBE (etilterbutil éter) para reemplazar al aditivo antidetonante MTBE (metilterbutil eter), que es el utilizado hoy en día.

Hay que destacar que el etanol puede ser utilizado como combustible directo (sin corte con hidrocarburos fósiles) en su forma no anhidra, en motores específicamente diseñados al efecto, o en cualquier proporción de corte con naftas de origen fósil, en motores con tecnología denominada flex-fuel [2], [4].

En la actualidad estos biocombustibles líquidos se obtienen a partir de productos agrícolas tales como el azúcar, los cereales y semillas oleaginosas, que se producen principalmente para el sector alimentario [2].

Biodiesel como combustible

Hacia el año 2010, los primeros cuatro productores mundiales de biodiesel eran la Unión Europea, Estados Unidos, Brasil y Argentina, que concentraban más del 85% de la oferta mundial. La Unión Europea, en 2009, producía más del 50% de la oferta mundial de biodiesel, fundamentalmente a partir del aceite de semilla de colza y de girasol. Los mayores productores europeos eran Alemania, Francia, Italia, España y el Reino Unido, que reunían casi el 75% de la oferta europea de biodiesel [3].

El proceso de transesterificación involucra la reacción de acilglicéridos y ácidos grasos libres (FFA) con alcoholes de cadena corta. Al principio solo se utilizaba metanol y etanol como fuente

Glicerol y sus aplicaciones

del grupo alquilo para sintetizar biodiesel. Recientemente se han utilizado ésteres de cadena corta o acetatos (metil/etil acetato), carbonatos de alquilo (dimetil/dietil carbonato), tanto a través de *trans* como de *inter* esterificación [5].

Con respecto a la materia prima que se utiliza para la producción de biodiesel, el 28% es aceite de soja, el 22% es aceite de palma, el 20% es grasa animales, el 11% es aceite de coco, mientras que el aceite de colza o canola, girasol y oliva cada uno representa un 5%. Otros aceites utilizados son el de algodón, maíz, ricino o tártago, maní, tung, jatropha curcas, cártamo y materia seca de algas.

La mayoría de estos aceites son comestibles y el uso de una materia prima comestible para la producción de biodiesel compite con el consumo humano como alimento.

Además, si se usan aceites refinados para la producción de biodiesel, la materia prima representa el 70% del costo total de producción [3], [5].

Han sido desarrollados varios procesos para la producción de biodiesel. Estos procesos pueden ser clasificados de acuerdo al catalizador utilizado, el estado del solvente involucrado o incluso de acuerdo a las etapas implementadas durante el proceso de trans-esterificación.

El proceso de trans-esterificación puede ser clasificado en el “*proceso convencional*” y en el “*proceso in-situ*”.

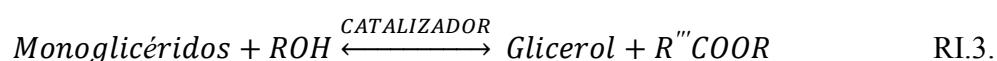
El *proceso convencional* consta de las siguientes etapas:

- 1) *Pre tratamiento*: consiste en el acondicionado de las materias primas.
- 2) *Extracción de aceites o lípidos a partir de la biomasa*: la extracción se realiza de manera mecánica o por medio de la utilización de solventes, para obtener los lípidos crudos.
- 3) *Purificación y pre tratamiento*: para la obtención de los lípidos refinados (triglicéridos)
- 4) *Reacción de trans-esterificación*: también llamada alcoholísis, que consiste en un número de reacciones consecutivas y reversibles, en las cuales los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol, y en cada etapa se libera un mol de éster (RI.1 a RI.3). Generalmente se usa un catalizador y debido a la naturaleza reversible de esta reacción, se utiliza exceso de alcohol para desplazar el equilibrio. Para este propósito se utilizan alcoholes alifáticos primarios y secundarios de 1 a 8 átomos de carbono.

Glicerol y sus aplicaciones

Existen diferentes tipos de catalizadores, ácidos (ácido sulfúrico, zeolitas), alcalinos (NaOH, KOH), y lipasas (lipasa *Candida rugosa*, lipasa *Rhizomucor miehei*, etc), lo cual conduce a mecanismos de reacción diferentes [5], [6].

Reacciones de trans-esterificación:



5) *Purificación del biodiesel*: involucra una serie de etapas que consisten en la separación de las fases biodiesel y glicerol por decantación y/o centrifugación, la eliminación del alcohol por calentamiento o vacío para su recuperación, el agregado de ácido para la neutralización del catalizador residual y la conversión de los jabones que pudieron formarse en ácidos grasos libres y sales solubles, el lavado del biodiesel con agua para eliminar restos de catalizador, sales, jabones y glicerina y finalmente, el biodiesel obtenido, se somete a una etapa de secado para eliminar el agua remanente antes de su almacenamiento.

En cambio, en el **Proceso in situ**, no hay etapa de extracción. Se utiliza directamente la biomasa rica en lípidos sin la extracción previa de los lípidos, permitiendo que la reacción de trans-esterificación ocurra dentro de la matriz sólida. Y la reacción de trans-esterificación ocurre mientras se produce simultáneamente la extracción de los lípidos y los productos, lo cual técnicamente se denomina reacción extractiva [5], [7].

El principal subproducto en la producción de biodiesel es el glicerol. La cantidad de glicerol producido durante el proceso de trans-esterificación representa aproximadamente el 10% p/p de la producción. Por lo tanto, es muy importante encontrar aplicaciones de valorización del glicerol, ya que a través de la utilización eficiente de este subproducto, se puede reducir el costo de producción del biodiesel [1], [8].

La creación de biorefinerías para el glicerol crudo podría mejorar la economía del biodiesel mediante la reducción de los costos de la eliminación del glicerol y la mejora de los costos de producción mediante la producción de compuestos de mayor valor agregado [8].

*Glicerol y sus aplicaciones***I.2 Biodiesel en Argentina**

Argentina tiene un enorme potencial para la producción de biocombustibles debido a su extensión territorial y a la diversidad geográfica y climática. La Argentina es el tercer productor de soja más grande en el mundo y el primer exportador de aceite de soja. De manera similar a Brasil, Argentina posee condiciones climáticas favorables y suelos fértiles para el cultivo de cereales y oleaginosas [9]. Actualmente, las principales fuentes de energía para el país son el gas y el petróleo, lo cual demuestra que la matriz energética argentina tiene alta dependencia de los recursos no renovables. Según el último balance energético nacional publicado correspondiente al año 2016, el 90% de la energía proviene de recursos no renovables (Figs. I.1a y I.1b) [9], [10].

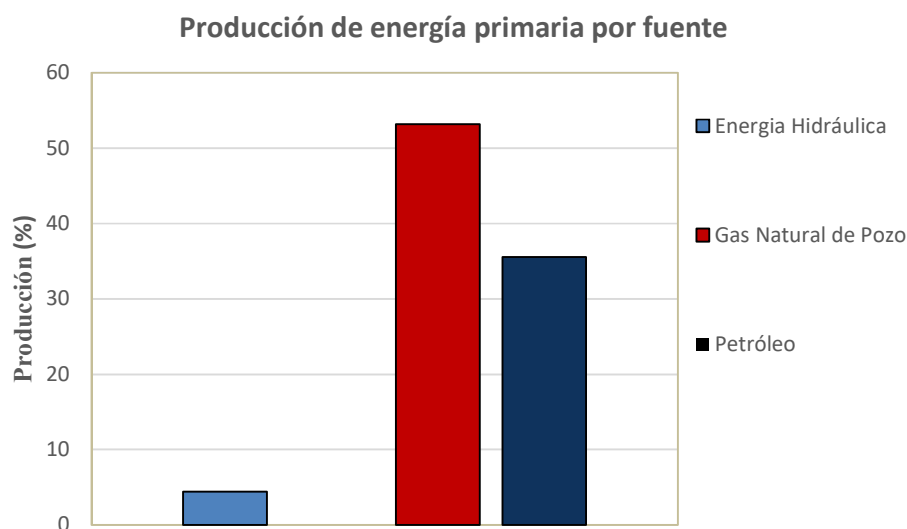


Figura I.1a. Balance energético nacional 2016 [11].

Glicerol y sus aplicaciones

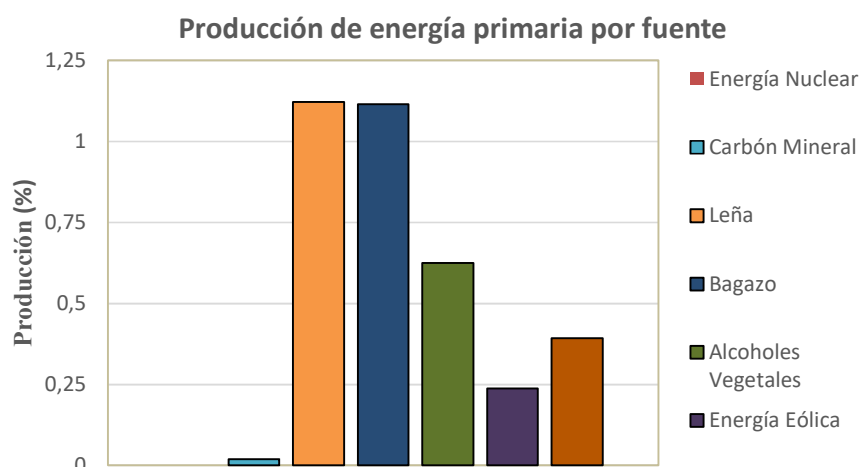


Figura I.1b. Balance energético nacional 2016 [11].

Con respecto a los combustibles fósiles, la estructura de consumo en la Argentina se encuentra altamente concentrada en el gasoil (56,8%) y las naftas (43,2 %). Desde 2003 el consumo interno de combustibles ha crecido significativamente en una proporción sustancialmente mayor al crecimiento de la producción.

La Argentina es importadora neta de gasoil desde el año 2005. Las importaciones, cuya tendencia es creciente, sumaron 122,7 millones de litros de gasoil común y 163 millones de diésel premium en el año 2014.

Por su parte, para el mismo periodo la importación de nafta ascendió a 105,5 millones de litros [12].

El interés por el biodiesel en la Argentina surgió con fuerza durante los últimos años de la década del 90. Emergieron emprendimientos y proyectos en distintas localidades del país con diferentes capacidades de producción. El marcado crecimiento en el precio de los aceites vegetales ocurrido entre 2001 y principios de 2004 afectó sustancialmente los costos de producción y la industria se vio obligada a cerrar plantas [10].

En el año 2006, el gobierno argentino estimuló el mercado interno de biocombustibles con la ley 26.190 que proponía la participación del 8% de las energías renovables en la matriz energética. Además, se sancionó la ley 26.093 sobre biocombustibles que estableció la regulación y promoción del uso sostenible de los biocombustibles, a través de la adición

Glicerol y sus aplicaciones

obligatoria de biodiesel al combustible diésel de origen fósil. Esta ley establecía la incorporación de biocombustibles en una proporción o “corte obligatorio” no inferior a 5% en los combustibles fósiles a partir del año 2010. De esta forma se impulsó un mercado interno con un consumo inicial de 700.000 m³ de biodiesel y de 250.000 m³ de bioetanol [9], [10].

Esta política, impulsada por el Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, tenía el objetivo de incrementar de manera permanente el uso de mezclas entre biocombustible y gasoil, con un corte creciente de biodiesel respecto del gasoil. También se trató de incentivar la producción de etanol con la ley 26.334 en el año 2007, que extendió el mismo régimen promocional vigente para el biodiesel a la producción de bioetanol [3], [10].

El establecimiento de un marco regulatorio y promocional para los biocombustibles, conjuntamente con el contexto mundial que marcaba un crecimiento sostenido del precio del petróleo, la generalización de políticas mundiales favorables al uso de los biocombustibles y las perspectivas de grandes mercados importadores, como el de la Unión Europea, generaron las condiciones para el resurgimiento y el impulso del sector en la Argentina [10].

Con el objetivo de alcanzar los “cortes” de biocombustibles propuestos, se realizaron una gran cantidad de inversiones destinadas a la expansión de la agricultura y el desarrollo de nuevas tecnologías de producción [9].

Durante 2007 se efectuaron las primeras exportaciones argentinas de biodiesel. Según el Programa Nacional de Biocombustibles, en dicho año la Argentina exportó 319,1 mil toneladas hacia Estados Unidos y la Unión Europea (Alemania y Países Bajos) como destinos principales [10].

En el 2008 el Gobierno dictó la resolución 125/2008 de retenciones móviles, que aumentó las alícuotas para las exportaciones de soja, girasol, maíz y trigo, y la resolución 126/2008, que aumentó la alícuota para las exportaciones de biodiesel.

Este contexto incentivaba aún más la producción de biodiesel a partir de la soja, y esto fue un factor que contribuyó a la construcción de plantas de biodiesel, fundamentalmente alrededor de las aceiteras ubicadas en el corazón del área sojera del país [3]. Las mismas se encuentran mayoritariamente junto al Gran Rosario, en una franja sobre el río Paraná de unos 300 km, y a no más de 50 km de los puertos de exportación cercanos a dicha ciudad. Las principales plantas

Glicerol y sus aplicaciones

han sido creadas por las mayores exportadoras de la región: Vicentín, Glencore, Bunge, Aceitera General Deheza, Louis Dreyfus y Molinos Río de la Plata, entre otras [3], [10], [13].

Derogada la resolución 125/2008, no así la 126/2008, el marco regulatorio resultó más favorable para la producción y exportación de biodiesel a partir del aceite de soja, en lugar del girasol [3]. Teniendo en cuenta las grandes inversiones realizadas por la industria aceitera en la construcción de plantas de producción de biodiesel de gran escala, la Argentina reunía las condiciones para formar parte del grupo de los principales productores mundiales y para contar con una presencia muy significativa como exportador mundial [10].

En el año 2010, la mezcla biodiesel en combustible diesel era del 5%. De manera similar, la nafta debería tener 5% de etanol. En el 2011 Argentina llegó a ser el cuarto productor mundial de biodiesel y el responsable de una gran parte de las exportaciones de biocombustibles en todo el mundo, junto con Malasia e Indonesia, suministrando exclusivamente a los mercados de los EE.UU y la Unión Europea [9]. [3].

A diferencia de Brasil, la producción de biodiesel en Argentina ha estado siempre dirigida a la exportación, ya que este fue el destino principal para el aceite de soja producido, asegurando mayores beneficios a partir del valor agregado al producto. La producción de biodiesel en el 2012 fue de 2.455.138 toneladas, mientras que el consumo doméstico fue de 874.794 toneladas, sólo el 35,63% de la producción. Del total producido, el 33,59 % fue mezclado con diesel, el 2,04% fue usado en otros sectores, y el 65,06% fue exportado [9], [10].

Provincia	Nº de plantas	Capacidad productiva en toneladas	% sobre el total
Santa Fe	15	3.477.800	83%
Buenos Aires	6	220.000	5%
Santiago del Estero	1	200.000	5%
San Luis	1	96.000	2%
Neuquén	1	80.000	2%
Entre Ríos	2	60.800	1%
La Pampa	1	50.000	1%
TOTAL	27	4.184.600	100%

Tabla I.1. Capacidad instalada por provincia para la producción de biodiesel

Fuente: Bolsa de Cereales de Buenos Aires. Datos al mes de agosto 2013 [3].

Glicerol y sus aplicaciones

La capacidad instalada por provincia, para la producción de biodiesel, correspondientes al año 2013 se muestra en Tabla I.1. En la Figura I.2 se muestra los flujos comerciales globales de biodiesel en ese mismo año, 2013.

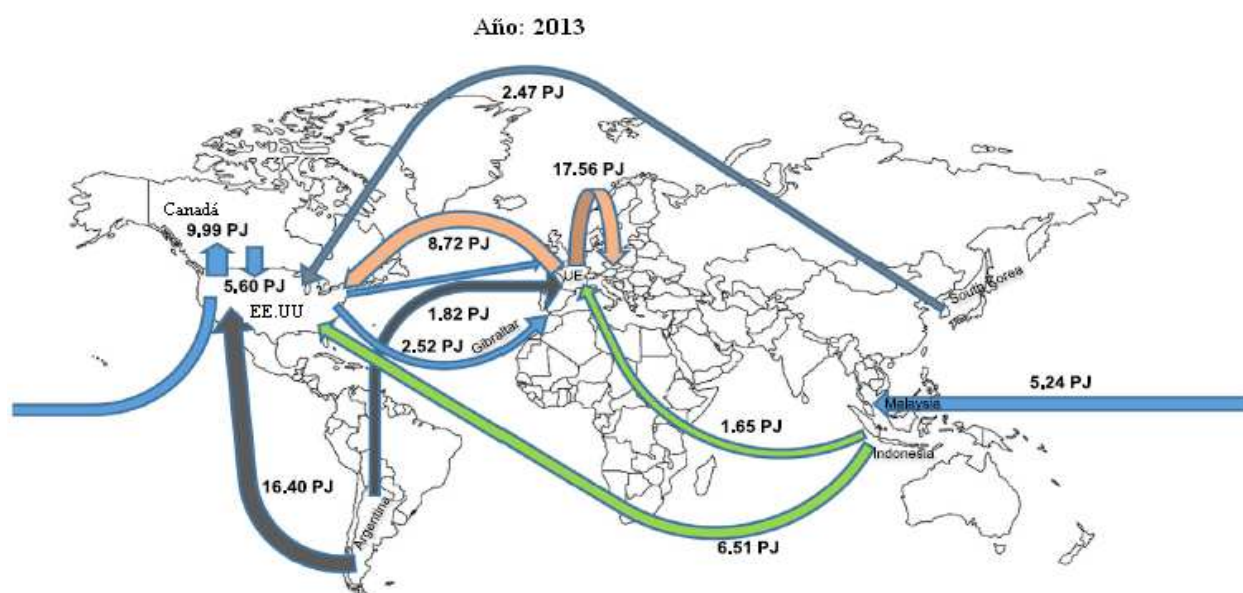


Figura I.2. Flujos comerciales globales de biodiesel de un mínimo de 1 PJ en 2013

(PJ=PetaJoule= 10^{15} Joule)

Año	Producción (ton)	Var. %	Ventas al mercado interno	Var. %	Exportaciones	Var. %
2008	712.066		274		687.645	
2009	1.179.150	65,6%	499	82,1%	1.148.488	67%
2010	1.814.902	53,9%	508.275	101758,7%	1.358.482	18,3%
2011	2.426.681	33,7%	748.915	47,3%	1.681.875	23,8%
2012	2.455.138	1,2%	874.292	16,7%	1.557.399	-7,4%
2013	1.997.071	-18,7%	884.981	1,2%	1.140.958	-26,7%
2014	2.584.290	29,4%	970.142	9,6%	1.597.624	40,0%
2015	1.810.659	-29,9%	1.025.759	5,7%	798.812	-50,0%
2016	2.859.276	57,9%	1.036.397	1,0%	1.517.743	90,0%
Promedios anuales		Var. %		Var. %		Var. %
2009-2011	1.806.911		419.230		1.396.282	
2012-2014	2.345.500	29,8%	909.805	117,0%	1.431.994	2,6%
2015-2016	2.334.968	-0,5%	1.031.078	13,3%	1.664.406	-19,1%

Tabla I.2. Argentina: Producción y ventas de biodiesel en al mercado interno y al exterior en millones de toneladas (2008-2016). *Var%* expresa el porcentaje de aumento respecto al año anterior [3, 14].

Glicerol y sus aplicaciones

En la Tabla I.2 se puede observar que a partir del 2012 el panorama para la expansión de las exportaciones de biodiesel fue bastante complejo. Sin embargo, con altibajos, sigue siendo importante la producción de biodiesel en Argentina.

Actualmente, existen 38 plantas de biodiesel instaladas en el país que cuentan con una capacidad de producción de 4.518.000 de toneladas al año. De acuerdo a los últimos informes publicados, la producción de biodiesel aumentó 31,2% en primer trimestre del año 2017 respecto del mismo período del anterior, registrándose un incremento del 35,8% de las ventas al mercado interno [14].

El aumento de la tasa de corte para gasoil y naftas, en 2014, ha permitido sostener la producción local, pero el fuerte descenso del precio del petróleo tiende a desalentar la demanda mundial de biocombustibles. Tanto en el caso del biodiesel como del bioetanol, las inversiones para ampliar la capacidad de elaboración no se han reactivado al no percibir un descenso del precio de la materia prima vegetal y sus aceites, en igual o mayor proporción, que la caída del precio del petróleo.

En el 2015, nuestro país se posicionó como el tercer productor mundial de biodiesel en base a aceite de soja y el quinto productor mundial de biodiesel computando todas las materias primas procesadas (aceite de soja, de palma, colza, etc), mientras que en el 2016, Argentina disputó con Alemania el tercer puesto en la producción de biodiesel, computando todos los orígenes.

Respecto de los costos para producir biocombustibles, en general se observa que el comportamiento de los precios de los aceites vegetales no guarda relación sistemática con el precio del petróleo. Si la relación entre este último y los aceites vegetales para biocombustibles desciende, también lo estará haciendo la rentabilidad de la producción y venta de biocombustibles para mezcla con gasoil o nafta. El descenso del precio del petróleo indica enfriamiento de la demanda mundial de sus derivados directos y sustitutos cercanos, mientras que la rigidez a la baja de los aceites vegetales dificulta la baja necesaria de los costos de producción de la mezcla de biocombustibles y gasoil o nafta, para que dicha actividad no vea deteriorada su rentabilidad.

La evolución de la actividad del sector dependerá fundamentalmente de la evolución de los precios internacionales del petróleo y de los insumos renovables requeridos para la producción de biocombustibles [3] y de la evolución de las cuestiones relacionadas con el incremento en

Glicerol y sus aplicaciones

los aranceles impuestos al biodiesel argentino por la Unión Europea y Estados Unidos. En el primer caso, esto provocó el cierre a las exportaciones a Europa (90% del producto) desde el año 2012 hasta la actualidad. Mientras que la decisión de aplicar aranceles por parte de Estados Unidos se estableció a finales de 2017, afectando el escenario de producción de biodiesel, ya que se trata del mayor destino de exportación, absorbiendo el 95% del producto.

I.3 Principales vías de valorización del glicerol

Dependiendo de cual fuere la materia prima y el proceso por el cual se obtuvo, el glicerol crudo puede contener cantidades importantes y variables de metanol, agua, catalizador, sales orgánicas e inorgánicas, colorantes vegetales y una mezcla de material orgánico (jabones, grasas y aceites que no reaccionaron). Por lo tanto, es un producto costoso para refinar y obtener glicerol de alta pureza. Como consecuencia, los precios de mercado de glicerol crudo son bajos. Los productores de biodiesel a gran escala pueden refinar el glicerol crudo con purezas de hasta 95,5% y 99% para ser usado en la industria farmacéutica, de alimentos y cosmética. Sin embargo, los productores de pequeña escala están en la búsqueda de alternativas que permitan el uso del glicerol sin refinar [8], [15-17].

En el año 2011 la demanda de glicerol fue de 1995,5 kilotoneladas, y se estima que en el 2018 esta demanda alcance las 3060,6 kilotoneladas.

En el 2011 más del 65% del glicerol era producido a partir de las plantas de biodiesel y 23% a partir de la producción de ácidos grasos.

En el año 2012, Alemania, Malasia, Indonesia, Argentina y Francia se convirtieron en los principales países exportadores de glicerol, con 17%, 16%, 15%, 6.4% y 6.3% de la cuota del mercado respectivamente [8].

Por lo tanto es necesaria la exploración de rutas alternativas de utilización del glicerol a fin de solucionar los problemas de su almacenamiento, los cuales afectan económicamente la industria del biodiesel.

La utilización adecuada del glicerol puede reducir los costos de producción de biodiesel hasta 6,5%. Esto ha motivado numerosas investigaciones orientadas a encontrar nuevas aplicaciones al glicerol [15-17].

Glicerol y sus aplicaciones

El glicerol es el triol más sencillo de la naturaleza, cuya fórmula es $C_3H_8O_3$ y corresponde a una estructura de tres carbonos cada uno con un grupo hidroxilo (Fig.I.3.). Esta característica le confiere unas propiedades físicas y químicas prácticamente únicas (Tabla I.3.)

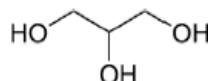


Figura I.3. Estructura del glicerol

Peso molecular	92,09 g/mol
Punto de fusión	18,07 °C
Punto de ebullición (760 mm Hg)	290 °C
Densidad (20 °C)	1,261 g/cm ³
Presión de vapor	0,0025 mm Hg a 50°C 46 mm Hg a 200°C
Índice de refracción	1,474
Tensión superficial	64 mN/m a 20°C (100% glicerol)
Viscosidad	1,5 Pa.s a 20°C (100% glicerol)
Calor específico	2,42 J/g °C a 26°C (99,94% glicerol)
Calor de vaporización	21060 cal/mol a 55°C 18170 cal/mol a 195°C
Calor de formación	159,6 Kcal/g mol
Calor de combustión	1662 KJ/mol
Calor de fusión	18,3 KJ/mol
Conductividad térmica	0,29 W/°K
Punto de destello	177 °C
Temperatura de ignición	204°C

Tabla I.3. Propiedades fisicoquímicas del glicerol a 20.1°C [18].

El glicerol es un líquido viscoso, incoloro, inodoro, higroscópico, de sabor dulce, no es tóxico y es ampliamente usado en formulaciones farmacéuticas. Es completamente soluble en agua y en alcohol. Es algo soluble en éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en hidrocarburos.

Glicerol y sus aplicaciones

Puede actuar a su vez como disolvente de muchos compuestos debido a los tres grupos hidroxilos. Estos grupos son hidrófilos, y son los responsables de su solubilidad en agua y de su naturaleza higroscópica. Es una molécula con la reactividad característica de los alcoholes [16]. Debido a sus propiedades el glicerol presenta numerosas aplicaciones de uso directo, entre las cuales se destacan su aplicación en alimentos, en la industria de los polímeros, en la industria cosmética y jabones, en la industria farmacéutica, en la industria de lacas y pinturas, en la síntesis de triacetina, como componente del tabaco, como surfactante en detergentes, en la fabricación de explosivos basados en nitroglicerina, en adhesivos, como anticongelante y en la industria textil entre otros.

A pesar de las numerosas aplicaciones de uso directo, con el aumento en la disponibilidad del mismo, no se puede dar salida a toda la oferta de glicerol que existe a través del mercado convencional [16], [19].

Existen más de 1500 usos finales conocidos que podría emplear glicerol y se han realizado numerosas investigaciones sobre el desarrollo de nuevas aplicaciones posibles a través de procesos químicos y biológicos. La mayoría se han focalizado en la utilización del glicerol en la generación de compuestos químicos, de aditivos para combustible, en la síntesis de hidrógeno, como sustrato para la fermentación, como alimento para animales y otros [8].

Durante los últimos 10 años, ha sido enorme el desarrollo de procesos catalíticos utilizando glicerol como el producto de partida y la Figura I.4 resume las principales vías de transformación.

Glicerol y sus aplicaciones

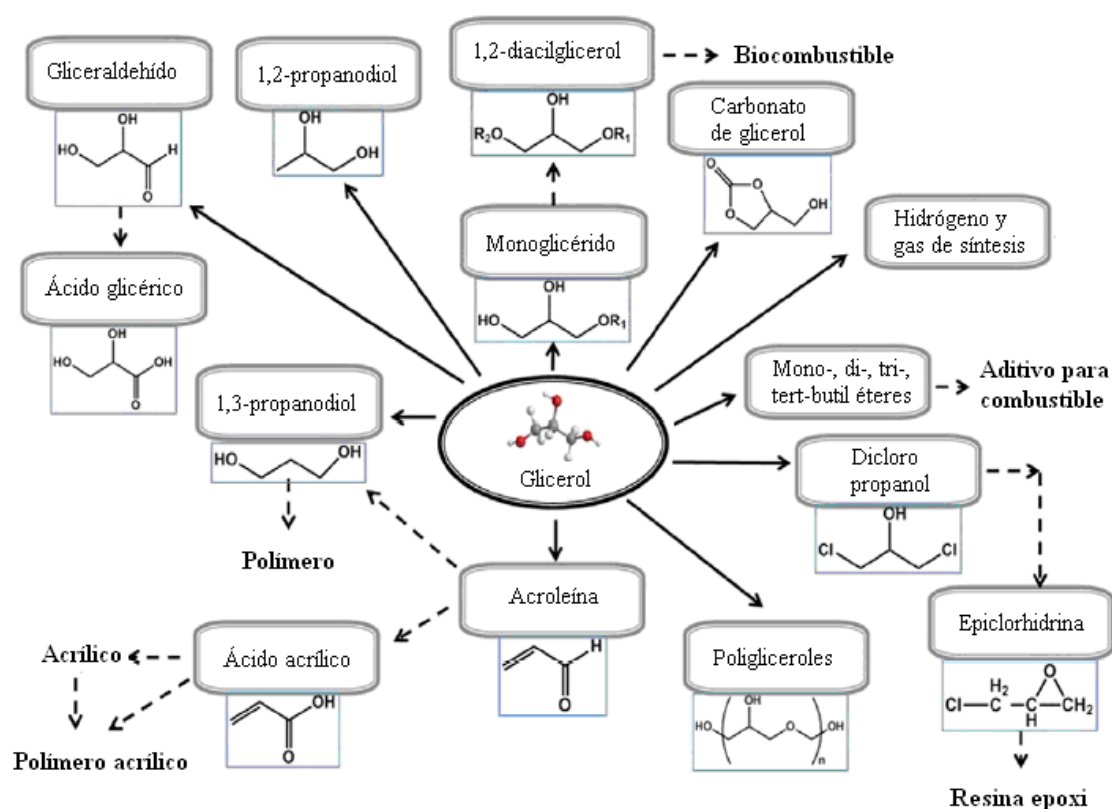


Figura I.4. Rutas de producción de químicos a partir del glicerol [20].

A continuación se describen brevemente algunas de las transformaciones químicas de mayor interés.

I.3.1 Oxidación selectiva

La oxidación catalítica a bajas temperaturas es uno de los procesos más investigados para la formación de compuestos oxigenados de alto valor utilizados en la industria química y farmacéutica. La oxidación selectiva del glicerol sigue un camino de reacción complejo produciendo diferentes productos de C3 como ácido glicérico (*ácido 2,3-dihidroxiopropanoico*), dihidroxiacetona (*1,3-dihidroxiopropan-2-ona*) y ácido tartrónico (*ácido 2-hidroxiopropanodioico*) (Fig. I.5), productos C2 como ácido glicólico (*ácido 2-hidroxietanoico*)

Glicerol y sus aplicaciones

y ácido oxálico (*ácido etanodioico*), e incluso productos de C1 como el ácido fórmico (*ácido metanoico*). La mayoría de estos productos son intermediarios en síntesis orgánicas.

Se ha demostrado que las nanopartículas soportadas de metales como Au, Pd o Pt, en presencia de agentes oxidantes como oxígeno, aire y peróxido de hidrógeno generan una atmósfera adecuada para la oxidación selectiva del glicerol [17].

La aleación del Au con Pt y Pd para la obtención de catalizadores bimetálicos Au–Pd y Au–Pt soportados sobre carbón activado condujo a una mejora en la selectividad del producto obtenido. El sistema Au–Pd mejora la selectividad hacia los productos de oxidación de los grupos hidroxilo terminales (glicerato y tartronato) con selectividades superiores al 90% y elevados niveles de conversión (90%). La principal desventaja de utilizar catalizadores de metales nobles soportados (Pd y Pt) es la baja estabilidad que presentan debido a la oxidación y al envenenamiento causado por los subproductos de reacción [17], [19].

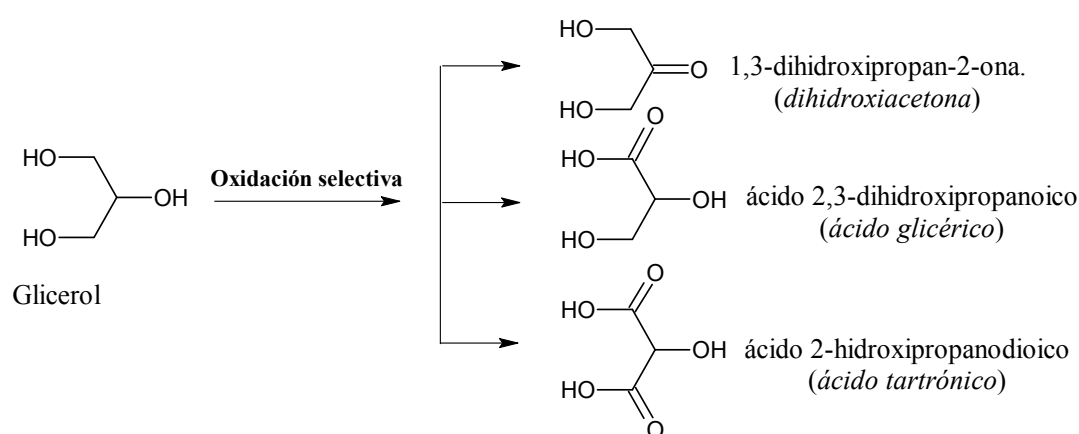


Figura I.5 Principales productos de la oxidación selectiva del glicerol

La oxidación del grupo hidroxilo secundario produce un compuesto muy importante de la química fina, la dihidroxiacetona (DHA). Este compuesto puede ser producido además por fermentación microbiana del glicerol sobre *Gluconobacter oxydans*, pero con la desventaja de los procesos de fermentación que tienen una baja productividad [19].

*Glicerol y sus aplicaciones***I.3.2 Deshidratación**

Otro proceso de gran interés es la deshidratación del glicerol, el cual conduce a la formación de acroleína (Fig. I.6).

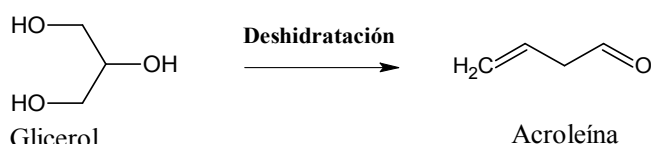


Figura I.6. Reacción de deshidratación del glicerol

La acroleína es un intermediario ampliamente usado por la industria química para producir ésteres de ácido acrílico (acrilatos), detergentes, medicamentos, polímeros superabsorbentes, y metionina, la cual es utilizada en la manufactura de plásticos, revestimientos, adhesivos, pañales y alimento para animales [21-23].

Actualmente, la acroleína no es producida comercialmente en Argentina, y su producción en todo el mundo es principalmente por oxidación catalítica de propileno con un catalizador óxido mixto Bi-Mo(W)-O, con el cual se obtienen rendimientos del 81%.

La producción de acroleína a partir del glicerol es una alternativa interesante, ya que el 85% de ácido acrílico es producido por oxidación de acroleína. Puede ser realizada a través de dos vías diferentes, por deshidratación del glicerol en fase líquida (180-340 °C) o en fase gaseosa (250-340 °C) utilizando catalizadores ácidos. En el primer caso, las condiciones de reacción severas junto con la presencia de líquidos ácidos generan un medio extremadamente corrosivo, lo cual resulta en costos elevados en equipamiento, mantenimiento y gestión de residuos. El rendimiento de la reacción en fase líquida (15-25%) es inferior al obtenido en fase gaseosa.

En vista de los inconvenientes mencionados, la comunidad científica ha estudiado preferencialmente la reacción en fase gaseosa sobre diferentes tipos de catalizadores sólidos ácidos tales como heteropoliácidos soportados sobre óxidos metálicos (HPAs), zeolitas, fosfatos metálicos, sulfatos metálicos y óxidos metálicos [21,23]. Los catalizadores heteropoliácidos fueron investigados en la deshidratación del glicerol a acroleína dado que estos catalizadores presentan acidez fuerte debido a los sitios ácidos de Brønsted los cuales son necesarios para esta

Glicerol y sus aplicaciones

reacción de deshidratación. Las principales desventajas de los heteropoliácidos son su baja estabilidad térmica, baja área superficial y rápida lixiviación en disolventes orgánicos.

Para superar estas desventajas, los heteropoliácidos pueden estar soportados sobre soportes ácidos o neutros como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 . Los soportes óxidos metálicos con áreas elevadas previenen el daño a la estructura de los heteropoliácidos incluso a temperaturas mayores a 500 °C.

El principal inconveniente de la deshidratación del glicerol en fase gaseosa es la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, lo cual reduce sustancialmente la actividad catalítica [21-23]. La aplicación de zeolitas, como sólidos catalíticos ácidos, ofrece varias ventajas claves. Las zeolitas son inofensivas para el medioambiente, no son corrosivas, pueden ser separadas fácilmente de la mezcla de reacción, tienen una estabilidad térmica muy buena, resistencia a la presencia de agua, área superficial elevada y una densidad de sitios ácidos adecuada para esta reacción [22].

I.3.3 Eterificación

El glicerol, como subproducto del biodiesel, no puede ser agregado directamente al combustible porque su combustión directa en los motores no es factible. Esto se debe a que el glicerol posee una viscosidad elevada, una solubilidad baja, escasa estabilidad térmica, bajo poder calorífico, temperatura de autoignición elevada y además, el glicerol crudo contiene sales corrosivas. A temperaturas elevadas el glicerol polimeriza y como consecuencia obstruye el motor, y si es oxidado parcialmente durante la combustión incompleta produce acroleína, una sustancia tóxica y cancerígena [19], [20], [24]. Sin embargo, el glicerol puede ser convertido en éteres terbutílicos de glicerol.

La producción de los éteres de glicerol ha recibido una atención especial porque estos productos pueden utilizarse como aditivos de combustible, ya que pueden ser mezclados con gasolina, diesel, biodiesel y combustible para aviones [8], [20].

La transformación del glicerol en éteres ha sido estudiada a través de los procesos de acetilación, esterificación, eterificación y acetalación.

Glicerol y sus aplicaciones

En la reacción de eterificación el glicerol puede reaccionar con isobuteno, butanol, alcohol terbutílico u olefinas. La eterificación del glicerol con isobuteno o alcohol terbutílico produce mono-tert-butil éteres de glicerol, di- tert-butil éteres de glicerol y tri-tert-butil éteres de glicerol. En particular, la mezcla de los di- y tri-tert-butil éteres (1,3-di-, 1,2-di-, y 1,2,3-tri-tert butil glicerol) constituyen un aditivo excelente con un gran potencial para las reformulaciones diesel y biodiesel debido a su número de cetano elevado. Generalmente se los llama “éteres superiores” o “éteres deseados”.

Cuando son agregados al biodiesel o diésel (5–15% p/p) reducen significativamente las emisiones de material particulado, de hidrocarburos, de monóxido de carbono, de óxidos de nitrógeno (NO_x) y de aldehídos durante la combustión incompleta [16], [17], [18], [24]. También mejoran las propiedades del combustible a bajas temperaturas (punto de fluidez y punto de obstrucción del filtro frío, POFF) y la viscosidad. Además, su número de octano elevado los convierte en un aditivo oxigenado alternativo para la gasolina, como sustituto del metil-ter-butil éter (MTBE) y etil-ter-butil éter (ETBE) [20], [24].

Entre estas rutas posibles, la eterificación del glicerol con isobuteno (*2-metil-1-propeno*) y alcohol ter-butílico son las más importantes porque los productos de la reacción pueden mezclarse directamente con los combustibles [20].

Si bien el alcohol ter-butílico es soluble en glicerol y más económico que el isobuteno, en el mercado actual ha atraído más la atención el uso de isobuteno en la eterificación del glicerol debido a que se alcanza una mayor conversión del glicerol y selectividad del producto [24].

Dado que uno de los usos principales del isobuteno es la producción de MTBE, entonces la producción de los éteres superiores a partir del glicerol puede ser realizada comercialmente usando los catalizadores utilizados para el proceso de MTBE, ya que en ambos casos las reacciones son de eterificación en las cuales el isobuteno es el agente de alquilación.

La producción de biodiesel y la eterificación del glicerol pueden integrarse con las refinerías de petróleo en un proceso en el cual el glicerol proveniente del biodiesel y la producción de isobuteno proveniente de la refinación del petróleo son alimentados a la unidad de eterificación para obtener los aditivos para el diesel y el biodiesel directamente, reduciendo los costos de transporte y mejorando la economía global del proceso [20].

Glicerol y sus aplicaciones

Entre los éteres producidos, el DTBG (di-ter butil éteres de glicerol) y TTBG (tri-ter butil éter de glicerol) son los preferidos para las mezclas diesel y biodiesel porque tienen una estructura menos polar y mejor solubilidad en el combustible diesel comparada con MTBG (mono ter butil éteres de glicerol); el cual ha sido reportado ser insoluble para mezclas con diesel por encima de 3% v/v.

La reacción de eterificación de glicerol con isobuteno ha sido estudiada usando catalizadores homogéneos y heterogéneos con propiedades ácidas.

Con catalizadores homogéneos se obtuvieron conversiones elevadas de glicerol, selectividades elevadas de los éteres deseados y selectividad baja a DIB (di-isobuteno), pero presentaban dificultades en la etapa de separación del catalizador del producto y problemas de corrosión y ambientales, lo cual redujo el interés en la comercialización de los éteres de glicerol.

Posteriormente, junto con la mejora de las resinas de intercambio iónico, se estudiaron diferentes tipos de catalizadores heterogéneos ácidos como las zeolitas de poro ancho puras o modificadas, los materiales meso estructurados funcionalizados, la montmorillonita K-10, los óxidos mixtos microporosos ácidos, la cáscara de maní sulfonada, los heteropoliácidos sólidos, la sílica esférica soportada Hyflon, grafeno sulfonado, aerogeles funcionalizados con ácido sulfónico y el ácido trifílico (superácido) soportado sobre gama alúmina.

En los sistemas soportados, los puntos claves para obtener una actividad catalítica alta son la existencia de mesoporos y macroporos que faciliten el transporte de los reactivos y productos, áreas superficiales elevadas y grupos funcionales ácido de Brønsted [20], [25].

La naturaleza hidrofóbica o hidrofílica de la superficie del catalizador también juega un rol importante en la reacción de oligomerización al afectar la retención del isobuteno sobre la superficie. Por lo tanto, en la eterificación del glicerol con isobuteno no solo es necesario un catalizador con un número alto de sitios ácidos sino además debe poseer las propiedades adecuadas con sitios ácidos de fácil acceso [26].

Otra ruta posible es la eterificación del glicerol con una mezcla de olefinas C5 (2-metil-2-butenol (2M2B) y 2-metil-1-butenol (2M1B)). Aproximadamente el 10% de las olefinas C5 reactivas están presentes en la nafta FCC. Por lo cual este proceso no solo podría contribuir positivamente en la economía de la producción de biodiesel sino que también ayudaría a disminuir los efectos

Glicerol y sus aplicaciones

nocivos de estas olefinas sobre el medio ambiente y la salud humana. La eterificación del glicerol con olefinas C5 requiere mayores temperaturas que la reacción con isobuteno.

El agua puede competir con los sitios ácidos del catalizador causando efectos negativos en la cinética de la reacción, la desactivación del catalizador y algunas restricciones termodinámicas. El agua formada durante la reacción inhibe la eterificación del glicerol e independientemente del catalizador empleado, es necesaria su remoción del medio de reacción para promover la formación de di- y tri-éteres de glicerol.

Por lo tanto el equilibrio puede ser desplazado hacia la formación de di- y tri-éteres, pero es necesario el diseño de catalizadores adecuados y la optimización de las condiciones de reacción para limitar la formación de productos indeseables como DIB [26].

De los estudios reportados se puede concluir que el factor clave para mejorar la economía del proceso es reducir el costo y mejorar la disponibilidad del isobuteno. Todavía no hay una evaluación definitiva sobre la factibilidad económica de la ruta de eterificación a partir de glicerol [24].

I.3.4 Hidrogenólisis

Entre los distintos procedimientos de valorización de glicerol se destacan los procesos de reducción selectiva, más conocidos como hidrogenólisis de glicerol para la obtención de propanodiolos (1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol) Fig. I.7, lo cuales poseen importantes aplicaciones industriales y actualmente son obtenidos a partir de fuentes de origen no renovable.

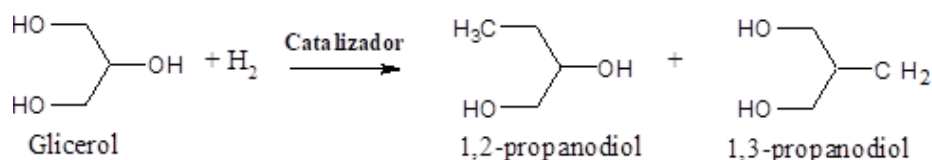


Figura I.7. Hidrogenólisis catalítica del glicerol al 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol

Ambos dioles son productos químicos industriales importantes, conocidos especialmente como monómeros para la producción de polímeros, y son utilizados en la fabricación de productos

Glicerol y sus aplicaciones

farmacéuticos, cosméticos y pinturas. El 1,2-propanodiol o propilenglicol (1,2-PD) es empleado en humectantes, anticongelantes, como monómero en la producción de resinas de poliéster, es un aditivo en productos de nutrición, un disolvente para colorantes y un agente humectante del tabaco.

El 1,3-propanodiol (1,3-PD) es importante en la producción de poliésteres, policarbonatos y poliuretanos. Puede ser copolimerizado con ácido tereftálico para producir el poliéster conocido como SORONA® de DuPont y CORTERRA® de Shell, los cuales son empleados en la manufactura alfombras y fibras textiles con propiedades únicas en términos de resistencia química, estabilidad a la luz, recuperación elástica y capacidad de teñido [15], [19], [27], [28].

Actualmente, tanto el 1,2-PD como el 1,3-PD son obtenidos a partir de derivados del petróleo.

El 1,2-PD es producido por hidratación del óxido de propileno y el 1,3-PD es producido catalíticamente a partir de óxido de etileno (proceso de Shell) o acroleína (proceso de DuPont).

La expansión del mercado para el 1,2-PD como sustituto del etilenglicol en la formulación de anticongelantes debido a su toxicidad y la baja eficiencia de conversión junto con los costos elevados de los procesos de producción de 1,3-PD han estimulado el interés en la obtención de estos dioles a partir de nuevas rutas y otras materias primas. En este sentido, la hidrogenólisis catalítica del glicerol es una de las alternativas atractivas y promisorias, porque se trata de un método simple y factible que puede convertir el glicerol en los productos deseados

Por lo tanto el diseño de catalizadores con elevada selectividad a la producción de los productos deseados, 1,2-PD o 1,3-PD, es un desafío muy importante. Los catalizadores requeridos deben ser bifuncionales, con la función ácida necesaria para producir la primera etapa de deshidratación del glicerol y la función metálica para hidrogenar.

Aún sigue siendo un desafío el desarrollo de catalizadores con aplicación industrial [28].

I.3.5 Obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis

En los últimos años se han estudiado diferentes reacciones para la obtención de hidrógeno a partir del glicerol. En la Tabla I.4 se resumen algunas de las principales reacciones y las diferencias significativas en los requerimientos energéticos de cada reacción.

Glicerol y sus aplicaciones

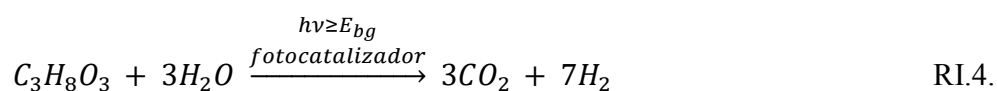
Reacción	Requerimientos energético
Reformado con vapor	Endotérmica, $T > 400^{\circ}\text{C}$
Reformado en fase líquida	Presión elevada, $T < 300^{\circ}\text{C}$
Oxidación parcial o gasificación	Con o sin catalizador, $T > 700^{\circ}\text{C}$
Reformado autotérmico (oxidación parcial + reformado con vapor)	$550^{\circ}\text{C} < T < 850^{\circ}\text{C}$
Reformado con agua supercrítica	Presión elevada, $T > 374^{\circ}\text{C}$
Conversión fotocatalítica	$T < 80^{\circ}\text{C}$
Reformado seco con CO_2	$T > 700^{\circ}\text{C}$

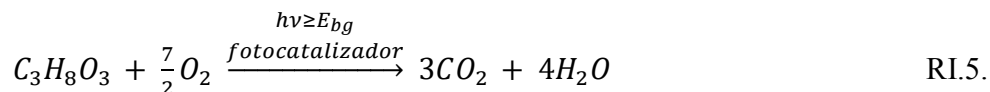
Tabla I.4. Reacciones estudiadas en la producción de hidrógeno a partir del glicerol.

A continuación se describen brevemente estos procesos de obtención de hidrógeno a partir del glicerol.

I.3.5.1 Conversión fotocatalítica

El proceso de conversión fotocatalítica de compuestos orgánicos, combina la reducción del agua o el oxígeno y la oxidación del sustrato orgánico en un proceso único capaz de producir hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica. El proceso de foto-oxidación del glicerol tiene lugar en presencia de oxígeno (aire), mientras que la reacción de foto-reformado ocurre en ausencia del mismo. En ambos procesos el glicerol es oxidado a CO_2 , la diferencia principal entre ellos es el rol de los electrones foto-generados, los cuales reducen el H_2O a H_2 durante la reacción de foto-reformado o el oxígeno a H_2O en la reacción de foto-oxidación. Las reacciones RI.4 y RI.5 describen las reacciones de foto-reformado y foto-oxidación de glicerol respectivamente:



Glicerol y sus aplicaciones

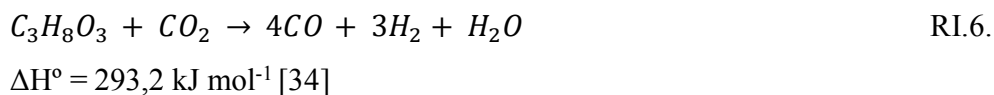
Donde E_{bg} es la distancia energética entre bandas (*band gap*)

Estas reacciones fueron investigadas con suspensiones fotocatalíticas de Pt/TiO₂ (0,5% p/p de Pt) irradiadas con una fuente de luz que simula la luz solar. Las experiencias fueron realizadas a 40 °C y presión atmosférica, empleando una concentración inicial de glicerol de 20 mM [29], [30]. Los resultados obtenidos en ambas condiciones de reacción (foto-oxidación y foto-reformado) muestran que la producción de CO₂ e H₂ está en concordancia con los valores que predice la estequiometría de las reacciones RI.4 y RI.5. Sin embargo, la oxidación del glicerol en presencia de O₂ se completó en menos de 40 horas, mientras que la oxidación completa del glicerol tardó aproximadamente 300 horas cuando la reacción ocurre en H₂O (ausencia de O₂) [29], [30].

I.3.5.2 Reformado seco con CO₂

El reformado seco de glicerol con CO₂ para la producción de gas de síntesis es de mucho interés tanto desde el punto de vista de la industria como el ambiental. Principalmente, porque el glicerol es renovable y el CO₂ es un gas del efecto invernadero que mediante este proceso puede ser convertido en gas de síntesis.

La reacción del reformado seco de glicerol puede ser representada por la reacción RI.6 [31], [32], [33].



La formación de coque durante este proceso es más severa que en otros procesos de reformado, debido a que esta reacción tiene una relación H/C más baja. Uno de los obstáculos en la

Glicerol y sus aplicaciones

aplicación de esta tecnología es la desactivación rápida de los catalizadores, la cual ocurre principalmente debido a la acumulación de coque.

En la literatura han sido publicados trabajos sobre el estudio termodinámico del proceso, sin embargo, los trabajos que evalúan el comportamiento experimental del reformado seco de glicerol son muy pocos y recientes [31].

En el estudio termodinámico del proceso se ha observado que las presiones elevadas tienen un efecto negativo tanto en el rendimiento a hidrógeno como a gas de síntesis. La cantidad máxima de hidrógeno y gas de síntesis se alcanza a presión atmosférica. Las condiciones óptimas para la producción de gas de síntesis son 727 °C con una relación molar $\text{CO}_2/\text{glicerol} = 1$. En estas condiciones se obtienen 6,4 moles de gas de síntesis ($\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$) por mol de glicerol con una conversión de CO_2 del 33%. La producción de hidrógeno aumenta con el incremento de la temperatura. Para relaciones $\text{CO}_2/\text{glicerol}$ entre 0 y 1 se pueden producir más de 3 moles de H_2 por mol de glicerol alimentado, a temperaturas superiores a 700 °C. En cambio, el agregado de cantidades de CO_2 elevadas en la alimentación ($\text{CO}_2/\text{glicerol} > 2$) no favorecen la generación de hidrógeno [31], [33].

Los resultados experimentales obtenidos a partir del reformado seco de glicerol sobre un catalizador Ni soportado sobre Al_2O_3 promovida con 3% p/p de La_2O_3 , mostraron la producción de abundantes cantidades de H_2 y CO con relaciones $\text{H}_2:\text{CO}$ siempre menores de 2. Durante el estudio de estabilidad realizado a 750 °C, presión atmosférica, relación molar $\text{CO}_2/\text{glic} = 0,187$ y $\text{WHSV} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ la conversión del glicerol fue del 90% y la relación $\text{H}_2:\text{CO}$ estuvo entre 1,2 y 1,7, ambos valores fueron estables durante 72 horas de reacción^a [35], [36].

I.3.5.3 Oxidación parcial o gasificación

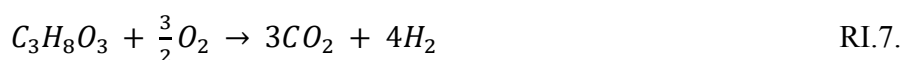
En el proceso de oxidación parcial el glicerol reacciona con oxígeno o aire en cantidades sub-estequiométricas. La reacción produce una gran cantidad de energía y temperaturas elevadas cercanas a los 1000 °C. Como consecuencia, no se requiere de calor externo para conducir la

^a *Condiciones de reacción:* tiempo de reacción: 72 horas, catalizador: 3%p/p de Ni, 20 %p/p de La y 77%p/p de Al_2O_3 , temperatura de reacción: 750°C; presión: 1 atm; WHSV : $3,6 \times 10^{-4} \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en condiciones standard de presión y temperatura, composición de alimentación: $\text{CO}_2/\text{C}=0,56$ y $\text{CO}_2/\text{glicerol}=0,187$.

Glicerol y sus aplicaciones

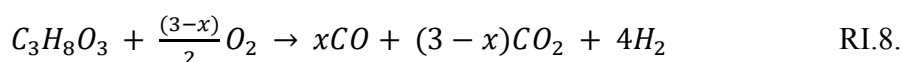
reacción en un proceso de oxidación parcial una vez que este se ha iniciado. Esta reacción puede ser realizada con o sin la presencia de un catalizador [31].

La reacción global de la oxidación parcial del glicerol para producir hidrógeno puede ser expresada de acuerdo a la reacción siguiente: [31], [37].



$$\Delta H^\circ = -598 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La oxidación parcial permite la producción selectiva de gas de síntesis variando la entrada de oxígeno. La reacción para la generación de gas de síntesis puede ser escrita de la siguiente manera:



$$\Delta H^\circ = -598 \text{ kJ mol}^{-1} + 283 x \text{ kJ mol}^{-1}$$

Donde x varía entre 0 y 3.

Debido a que la oxidación es una reacción exotérmica, la elevada temperatura y la velocidad elevada de consumo de oxígeno permiten varias reacciones laterales [37]. Si bien el proceso de oxidación parcial presenta bajos requerimientos energéticos, comúnmente opera a muy elevadas temperaturas, aproximadamente 1200 °C cuando el proceso es no catalítico.

En la última década, algunos estudios analizaron el proceso de oxidación parcial catalítico promovido por diferentes catalizadores metálicos. Los sistemas basados en Ni, Pt y Rh fueron los más usados en este proceso. Generalmente se ha observado que durante el proceso de oxidación parcial catalítica se alcanzaron conversiones elevadas, con composiciones cercanas al equilibrio, para temperaturas por encima de los 600 °C [31].

De los análisis termodinámicos de la oxidación parcial del glicerol se observa que las condiciones óptimas para la producción de gas de síntesis son temperaturas de reacción entre 727 y 827 °C, relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ en la alimentación entre 0,4 y 0,6 y presión atmosférica. En estas condiciones durante el proceso de oxidación parcial se podría alcanzar la conversión

Glicerol y sus aplicaciones

casi completa del glicerol, rendimientos a H_2 entre 78,93% y 87,31% y rendimientos a CO en el rango de 75,12%- 87,97%. Estas condiciones son adecuadas para llevar a cabo el proceso de oxidación parcial del glicerol *in situ* para suministrar combustible a Celdas de Combustible de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel) y Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell).

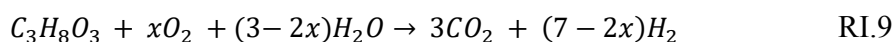
El uso de presiones superiores a la atmosférica tiene un efecto negativo sobre el rendimiento a H_2 . La formación de carbono ocurre a bajas temperaturas y bajas relaciones molares $O_2/C_3H_8O_3$, por lo tanto la reacción debería realizarse en las regiones libres de formación de carbono^b [38].

I.3.5.4 Reformado autotérmico con O_2 y H_2O

El proceso de reformado autotérmico ha recibido mucha atención como un proceso viable para la producción de hidrógeno para su aplicación en celdas de combustible porque este proceso ofrece como ventaja una menor temperatura de operación, lo cual facilita la puesta en marcha y la aplicación de una amplia variedad de materiales, simplificando el diseño con unidades más pequeñas y livianas [39].

Como se dijo previamente, durante el proceso de oxidación parcial, debido a la temperatura de operación elevada se producen varias reacciones laterales. Para mejorar los rendimientos a hidrógeno, el glicerol puede ser co-alimentado con agua en condiciones de oxidación parcial. Es una combinación los procesos de reformado con vapor y oxidación parcial.

La expresión que describe el reformado autotérmico es la siguiente:



$$\Delta H^\circ = 346,5 - 571,7x \quad \text{kJ mol}^{-1}$$

Donde x es la relación molar $\frac{O_2}{C_3H_8O_3}$ [41]

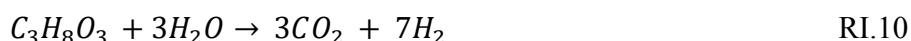
^b Condiciones de reacción: rango de relación molar $O_2/C_3H_8O_3$: 0–4, rango de temperatura de reacción: 227–1227 °C, rango de presión: 1–20 atm, rango de relación molar $N_2/C_3H_8O_3$: 0–100 en el estudio de la influencia de los gases inertes sobre la reacción.

Glicerol y sus aplicaciones

En este proceso es posible variar la composición de alimentación, disminuyendo las cantidades de oxígeno y agua, resultando en un manejo térmico más eficiente (RI.9).

Debido a que durante este proceso el glicerol es alimentado con vapor y oxígeno, las reacciones del reformado con vapor y de la oxidación parcial ocurren simultáneamente [37], [39].

La reacción del proceso de oxidación parcial es exotérmica (RI.7) y provee el calor requerido por la reacción del reformado con vapor, la cual es endotérmica (RI.10)



$$\Delta H^\circ = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por lo tanto, las reacciones de reformado autotérmico son consideradas térmicamente auto-sostenibles ya que no producen ni consumen calor externo [37], [39]. Es un proceso que no requiere el suministro adicional de calor una vez que la reacción se ha iniciado [32], [41].

La simulación del proceso de reformado autotérmico para la producción de H_2 realizada por Hajjaji y colab, reveló que las mejores condiciones de operación para optimizar la producción de H_2 minimizando los contenidos de CH_4 y CO sin formación de coque y en condiciones termoneutrales serían una temperatura de reacción de 627°C , una relación molar vapor/glicerol = 9 y una relación molar oxígeno/glicerol = 0,35 [39].

Este proceso fue estudiado sobre catalizadores monometálicos de Rh y Pt soportados sobre una espuma monolítica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 y sobre sistemas bimetálicos Rh-La y Rh-Ce soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 700°C y presión atmosférica, empleando tiempos de contacto cortos, de aproximadamente 10 ms. Durante este proceso fue posible alcanzar selectividades elevadas de H_2 ajustando las relaciones de alimentación glicerol/aire y glicerol/vapor, suprimiendo significativamente la selectividad a CO . El catalizador bimetálico de Rh-CeO₂ soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibió la mejor combinación entre una conversión elevada del glicerol (99%) y selectividad a H_2 (79%)^c [41].

^c *Condiciones de reacción:* temperatura de reacción: 700°C , presión: 1 atm, $GHSV \approx 10^5 \text{ h}^{-1}$ equivalente a un tiempo de contacto $\tau \approx 10 \text{ ms}$, relación $C/O < 1,6$; catalizadores mono metálicos de Rh y Pt 5%p/p soportados sobre una espuma monolítica (92% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 8% SiO_2), catalizadores bimetálicos de Rh-La y Rh-Ce 2,5%p/p soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

*Glicerol y sus aplicaciones***I.3.5.5 Reformado con agua en fase supercrítica**

El agua supercrítica es definida como agua que ha sido calentada y comprimida a su temperatura y presión crítica (374 °C y 22,1 MPa) [42].

En estas condiciones el agua se vuelve un fluido con propiedades únicas, totalmente diferentes a las propiedades del agua líquida y del vapor que la hacen adecuada para ser utilizada en los procesos de producción de hidrógeno. El valor de la constante dieléctrica y el número de enlaces de hidrógeno es mucho menor y la fuerza de estos enlaces es más débil. Entonces el agua supercrítica tiene una miscibilidad elevada con muchos gases y solventes orgánicos. El CO₂, CH₄, H₂ y CO son completamente miscibles en el agua supercrítica. La densidad se encuentra entre la densidad del vapor y la del líquido en condiciones estándar, la conductividad térmica y el calor específico también son mayores que los del vapor, los cuales son útiles para llevar a cabo las reacciones endotérmicas del reformado. Las propiedades de transporte del agua supercrítica también son únicas, exhibe velocidades de difusión elevadas similares a la de los gases junto con velocidades de colisión altas como la de los líquidos. La formación de carbono es minimizada debido a la solubilidad de los hidrocarburos en agua supercrítica y provee un medio de reacción homogéneo que permite disminuir el impacto de las resistencias causadas por los fenómenos de transporte en reacciones heterogéneas. Además, tiene la ventaja de que el hidrógeno producido a partir del reformado en agua supercrítica es producido a elevada presión y puede ser almacenado directamente, evitando los costos asociados a la compresión del mismo [43-46].

El estudio termodinámico del proceso de reformado de glicerol en agua supercrítica fue realizado por Gutiérrez Ortiz y colab., con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para maximizar la producción de H₂. El análisis fue realizado en el rango de temperaturas comprendido entre 400 y 1000 °C, con presiones entre 200 a 300 atm. Las concentraciones de glicerol en agua estuvieron entre 5 y 50 % p/p.

Glicerol y sus aplicaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos, las condiciones óptimas para la producción de hidrógeno serían 900 °C y una concentración de 5 % p/p de glicerol en la alimentación. En estas condiciones el rendimiento a hidrógeno podría llegar a 95%.

Gupta y colab., reportaron la producción de hidrógeno a partir del reformado de glicerol en agua supercrítica sobre catalizadores 5% Ru/Al₂O₃ entre 700 y 800 °C. Las concentraciones de la solución de glicerol alimentada fue de 5 a 40 % p/p de glicerol en agua. La mayor producción de hidrógeno que se obtuvo fue de 6.5 moles de hidrógeno por mol de glicerol alimentado a 800 °C y 241 bar de presión y con concentraciones diluidas de glicerol en agua (5% p/p). A mayores concentraciones de alimentación la producción de H₂ disminuyó aumentando la producción de CH₄ [44].

I.3.5.6 Reformado con agua en fase líquida

Los procesos que requieren la vaporización del glicerol no solo demandan energía, sino que además pueden degradar la molécula de glicerol, debido a que el punto de ebullición del glicerol es de 290°C y el uso de temperaturas cercanas a este valor puede provocar la descomposición térmica del mismo.

Dumesic y colab., desarrollaron un proceso llamado Reformado en Fase Líquida (*Aqueous Phase Reforming*, APR), el cual transforma el glicerol en fase líquida sin la vaporización previa del mismo. Este proceso es realizado a temperaturas más bajas y presiones más altas (T entre 200-270 °C y P entre 15-60 bar) en comparación al reformado en fase vapor (T > 500 °C y P = 1 atm), lo cual permite acoplar el reformado del glicerol con la reacción de water-gas-shift favoreciendo la producción de H₂ y el consumo de CO. De esta forma es posible obtener H₂ de alta pureza adecuado para su utilización en las celdas de combustible PEM [37], [42], [47].

Por lo tanto el reformado en fase líquida tiene las ventajas de bajar el consumo de energía, minimizar la cantidad de productos indeseables provenientes de reacciones de descomposición térmica y favorecer la reacción de WGS [49]. Sin embargo este proceso presenta como principal desventaja que las condiciones de trabajo benefician a las reacciones indeseables y conduce a productos laterales líquidos.

Glicerol y sus aplicaciones

Los diferentes estudios realizados sobre el reformado en fase líquida del glicerol para la obtención de H_2 han señalado a los catalizadores de Pt y las aleaciones de Ni-Sn como materiales promisorios para la producción de H_2 [47].

En el grupo de investigación donde he realizado la presente Tesis, han estudiado sistemas catalíticos de Pt soportados sobre SiO_2 , $\alpha-Al_2O_3$, y $\alpha-Al_2O_3$ modificada con CeO_2 y ZrO_2 para APR de glicerol a 250 °C y 44 bar de presión. El catalizador más activo fue Pt soportado sobre $\alpha-Al_2O_3$ modificada con 4% de CeO_2 y 1% de ZrO_2 , con el cual se obtuvo una conversión a productos gaseosos del 29%, una selectividad a CO_2 de 45%, una conversión total del 60% y un rendimiento a H_2 del 20%.

El sistema bimetálico PtCo fue estudiado a 230 °C y una presión total del sistema de 32 bar obteniéndose selectividades a $CO_2 > 45\%$, selectividades a $H_2 > 85\%$ con conversiones por encima de 60 % para todas las relaciones molares Pt/Co estudiadas (1: 0.5-1:5)^d [48].

El grupo de Dumesic evaluó el comportamiento de los sistemas Pt/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 , NiSn/ Al_2O_3 , Raney-Ni, y Raney-NiSn durante el reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados a las temperaturas de 225 °C y 265 °C a 25,8 bar y 51,4 bar respectivamente. Los sistemas Raney-NiSn, y Pt/ Al_2O_3 tuvieron una buena estabilidad en el tiempo de reacción. El efluente gaseoso producido por el reformado en fase acuosa del glicerol utilizando el sistema Raney-NiSn estaba compuesto por los siguientes porcentajes molares en base seca a 225 °C, 66% de H_2 , 30% de CO_2 , y 4% de CH_4 . A 265 °C la composición molar del efluente gaseoso fue 64% de H_2 , 30% de CO_2 y 5,8% de CH_4 . La selectividad a H_2 fue de 81% y 76 % a 225 y 265 °C respectivamente. El agregado de Sn al Ni disminuye significativamente la velocidad de formación de metano, manteniendo elevada la velocidad de formación de H_2

Con el catalizador Raney-NiSn se logró alcanzar una buena estabilidad y selectividad de producción de H_2 . Este material es más económico y tiene propiedades catalíticas comparables a las del sistema Pt/ Al_2O_3 para la producción de H_2 . El catalizador Raney-NiSn fue

^d Condiciones de reacción: temperatura de reacción: 230°C, presión: 32 bar, masa de catalizador: 30 mg, caudal de la bomba: 0,3 mL·min⁻¹, WHSV: 180 h⁻¹, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 30%p/p, catalizador: PtCo (5 %p/p de Pt y 0,8 a 7,8 %p/p Co, correspondiente a relaciones Pt/Co entre 1:0,5 y 1:5).

Glicerol y sus aplicaciones

catalíticamente estable por más 340 horas de reacción en condiciones de conversión elevada^e [49].

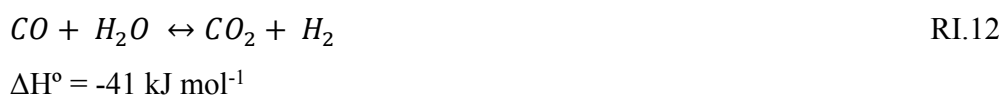
Los catalizadores de Ni-Cu derivados de compuestos tipo hidrotalcitas mostraron buenos resultados de actividad y elevada selectividad a H₂. La reacción fue realizada utilizando una solución acuosa de glicerol del 10% p/p, a 250 y 270 °C. A 250 °C se obtuvo la mayor selectividad a H₂, la cual fue siempre mayor que 80% con la menor formación de CO y CH₄ (<3%), con conversiones entre 25 y 30 %. Mientras que la mayor conversión se obtuvo a 270 °C y fue del 60%, sin embargo, en estas condiciones se produjo el consumo casi total del H₂ debido a la producción de 1,2-propanodiol (propilenglicol) [50].

I.3.5.7 Reformado con agua en fase vapor

El proceso de reformado con agua en fase vapor (*Steam Reforming*, SR) es el proceso más reportado para convertir glicerol en hidrógeno y/o gas de síntesis.

En este proceso el glicerol reacciona con vapor en presencia de un catalizador. El reformado con agua en fase vapor es un proceso endotérmico, donde la energía necesaria para este proceso es usada en la ruptura de los enlaces C-C y C-H en la molécula del glicerol [31].

El reformado con vapor es la combinación de la reacción de descomposición del glicerol (RI.11) y la reacción de gas de agua conocida como “water-gas-shift” (RI.12)



La reacción global del reformado de glicerol se puede escribir de la siguiente manera:



^e Condiciones de reacción: composición de alimentación: 1%p/p glicerol agua.

Glicerol y sus aplicaciones

$$\Delta H^{\circ} = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Durante este proceso ocurren numerosas reacciones laterales como las reacciones de metanación (RI.13-RI.14), de formación de carbono (RI.16, RI.17, RI.18 y RI.19), de reformado de metano (RI.20, RI.21) y la inversa de la reacción de gas de agua (RI.15) [31], [37].

Metanación con CO



$$\Delta H^{\circ} = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Metanación con CO₂



$$\Delta H^{\circ} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción inversa de gas de agua



$$\Delta H^{\circ} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Descomposición de CH₄



$$\Delta H^{\circ} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción de desproporción de CO



$$\Delta H^{\circ} = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Formación de C



$$\Delta H^{\circ} = -131 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\circ} = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reformado con agua en fase vapor de metano



$$\Delta H^{\circ} = 207 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reformado seco de metano

Glicerol y sus aplicaciones

RI.21

$$\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La principal ventaja del proceso de reformado en fase vapor del glicerol a presión atmosférica, es la posibilidad de convertir el glicerol en H_2 a baja presión, favoreciendo la selectividad a H_2 , alcanzando conversiones de glicerol elevadas comparadas con los otros procesos de reformado. Mientras que la principal desventaja de este proceso es la cantidad de energía requerida para vaporizar los reactivos.

*Glicerol y sus aplicaciones***Referencias bibliográficas**

- [1] Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process. Avasthi K. S., Reddy R. N., Patel S. *Procedia Engineering* 51 (2013) 423 – 429.
- [2] Perspectivas de los biocombustibles en argentina, con énfasis en el etanol de base celulósica. Patrouilleau R., Lacoste C., Yapura P., Casanovas M. *Instituto nacional de tecnología agropecuaria (INTA). Informe final 2007.* Disponible en: <https://inta.gob.ar/documentos/perspectivas-de-los-biocombustibles-en-argentina-con-enfasis-en-el-etanol-de-base-celulosica>
- [3] Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. Cremonez P. A., Feroldi M., Feiden A., Teleken J. G., Gris D. J., Dieter J., de Rossi E., Antonelli J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 352–362
- [4] Review on bioethanol as alternative fuel for spark ignition engines. Thangavelu S. K., Ahmed A. S., Ani F. N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 820–835.
- [5] Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review. Go A. W., Sutanto S., Ong L. K., Tran-Nguyen P. L., Ismadji S., Ju Y. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 (2016) 284–305.
- [6] Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. Singh S. P., Singh D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200–216.
- [7] Biodiesel: Producción, calidad y caracterización. Benjumea Hernández P. N., Agudeo Santamaría J. R., Ríos L. A. *Editorial Universidad de Antioquía. ISBN: 978-958-714-347-8. Primera Edición: Diciembre 2009.*

Glicerol y sus aplicaciones

- [8] Review. The potential of glycerol as a value-added commodity. Anitha M., Kamarudin S. K., Kofli N. T. *Chemical Engineering Journal* 295 (2016) 119–130.
- [9] Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. Cremonez P. A., Feroldi M., Feiden A., Teleken J. G., Gris D. J., Dieter J., de Rossi E., Antonelli J. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 352–362
- [10] “Diagnóstico y Estrategias para el Desarrollo de los Biocombustibles en la Argentina”, en Diagnóstico y Estrategias para la Mejora de la Competitividad de la Agricultura Argentina. Coordinado por Marcelo Regúnaga, con colaboración de Gloria Báez, Federico Ganduglia y Juan Miguel Massot - 1ª ed. - Buenos Aires: Consejo Argentino para las Relaciones Internacionales-Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación-Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Buenos Aires, 2008. Cap. IV. ISBN 978-987-96830-8-8
- [11] Ministerio de energía y minería-Secretaría de coordinación de planeamiento energético. Disponible en: <https://www.minem.gob.ar/>
- [12] Cámara de importaciones de la República Argentina. Disponible en: www.cira.org.ar/
- [13] Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process Optimization. Huerga I. R., Zanuttini M. S., Gross M. S., Querini C. A. *Energy Conversion and Management* 80 (2014) 1–9.
- [14] Instituto Nacional de Estadística y Censos de la República Argentina (INDEC). Disponible en: <https://www.indec.gob.ar/>
- [15] Catalizadores de cobre soportado para reducción selectiva de glicerol. Ferrari L., Comelli R. A. *Revista Materia* 20(3) (2015) 787 – 793.

Glicerol y sus aplicaciones

- [16] Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. Gupta M., Kumar N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4551–4556
- [17] Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. Alberto Villa, Dimitratos N., Chan-Thaw C. E., Hammond C., Prati L., Hutchings G. J. *Accounts of Chemical Research*. 48 (2015) 1403–1412.
- [18] W.M. Haynes ed. *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 2011, 92nd ed.
- [19] From glycerol to value-added products. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 4434-4440.
- [20] Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts. Özge D., Bozkurt F., Tunç M., Bağlar N., Çelebi S., Günbaş I. D., Uzun A. *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 780–804.
- [21] Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts. Estevez R., Lopez-Pedrajas S., Blanco-Bonilla F., Luna D., Bautista F. M. *Chemical Engineering Journal* 282 (2015) 179–186.
- [22] Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. Decolatti H. P., Dalla Costa B. O., Querini C. A. *Microporous and Mesoporous Materials* 204 (2015) 180–189
- [23] Supported silicotungstic acid on zirconia catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A. S. *Catalysis Today* 256 (2015) 315–324
- [24] Process design and optimization for etherification of glycerol with isobutene. Liu J., Daoutidis P., Yang B. *Chemical Engineering Science* 144 (2016) 326–335

Glicerol y sus aplicaciones

- [25] Etherification of glycerol with C4 and C5 reactive olefins. Ikizer B., Oktar N., Dogu T. *Fuel Processing Technology* 138 (2015) 570–577
- [26] Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. Cannilla C., Bonura G., Frusteri L., Frusteri F. *Central European Journal of Chemistry* 12(12) (2014) 1248-1254
- [27] Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol. Delgado S. N., Yap D., Vivier L., Especel C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 367 (2013) 89-98.
- [28] Review: Reaction mechanisms for the heterogeneous hydrogenolysis of biomass-derived glycerol to propanediols. Feng J., Xu B. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 39 (2014) 1-15.
- [29] Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. Daskalaki V. M., Kondarides D. I. *Catalysis Today* 144 (2009) 75–80.
- [30] Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. Panagiotopoulou P., Karamerou E. E., Kondarides D. I. *Catalysis Today* 209 (2013) 91– 98
- [31] Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. Freitas A. C. D., Guirardello R. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 17969-17984.
- [32] Hydrogen production via glycerol dry reforming over La-Ni/Al₂O₃ catalyst Siew K. W., Lee H. C., Gimbin J., Cheng C. K. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8(2) (2013) 160-166.

Glicerol y sus aplicaciones

[33] Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. Wang X., Li M., Wang M., Wang H., Li S., Wang S., Ma X.. *Fuel* 88 (2009) 2148–2153.

[34] Dry autothermal reforming of glycerol with in situ hydrogen separation via thermodynamic evaluation. Wang S., Wang Q., Song X., Chen J. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 2, 12, (2017) 838-847.

[35] Syngas production from glycerol-dry (CO₂) reforming over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst. Siew K. W., Lee H. C., Gimbun J., Chin S. Y., Khan M. R., Taufiq-Yap Y. H., Cheng C. K. *Renewable Energy* 74 (2015) 441-447.

[36] CO₂ reforming of glycerol over La-Ni/Al₂O₃ catalyst: A longevity evaluative study. Siew K. W., Lee H. C., Khan M. R., Gimbun J., Cheng C. K. *Journal of Energy Chemistry* 24 (2015) 366–373.

[37] Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. Lin Y. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 2678-2700.

[38] Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. Wang W. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1401–1408.

[39] Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming. Hajjaji N., Baccar I., Pons M. N. *Renewable Energy* 71 (2014) 368-380.

[40] Oxidative steam reforming of glycerol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation and CO₂ adsorption. Díaz Alvarado F., Gracia F. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14820-14830.

Glicerol y sus aplicaciones

- [41] Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. Dauenhauer P. J., Salge J. R., Schmidt L. D. *Journal of Catalysis* 244 (2006) 238–247.
- [42] Hydrogen production from glycerol: An update. Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A. *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2600–2604.
- [43] Challenges for renewable hydrogen production from biomass. Levin D. B., Chahine R. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 4962–4969
- [44] Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. Byrd A. J., Pant K. K., Gupta R. B. *Fuel* 87 (2008) 2956–2960.
- [45] Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. Calzavara Y., Jousset-Dubien C., Boissonnet G., Sarrade S. *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 615–631.
- [46] Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. Gutiérrez Ortiz F. J., Ollero P., Serrera A., Sanz A. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 8994–9013.
- [47] A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. Davda R. R., Shabaker J. W., Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 171–186
- [48] Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst. Effect of catalyst composition and reaction conditions. Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P. P. *Fuel* 87 (2008) 3483–3489.

Glicerol y sus aplicaciones

[49] Effect of Co Loading on the activity and selectivity of PtCo Aqueous Phase Reforming Catalysts. Dietrich P. J., Cem Akatay M., Sollberger F. G., Stach E. A., Miller J. T., Delgass W. N., and Ribeir F. H.. *ACS Catalysis* 4 (2014) 480–491.

[50] Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. Shabaker J. W., Huber G. W., and Dumesic J. A. *Journal of Catalysis* 222 (2004) 180–191

[51] Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. Tuza P. V., Manfro R. L., Ribeiro N. F. P., Souza M. M. V. M. *Renewable Energy* 50 (2013) 408-414.

CAPÍTULO II



Reformado con vapor de glicerol para
producir hidrógeno

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

II. Revisión bibliográfica sobre reformado con vapor de agua del glicerol.

A diferencia del reformado con vapor de agua del gas natural o etanol que lleva años de desarrollo de catalizadores comerciales y diseños de reactores, el reformado con vapor de agua del glicerol comenzó a ser estudiado hace muy pocos años, en coincidencia con el inicio de este trabajo de tesis.

En esta sección se hará una revisión de los trabajos científicos más relevantes en esta temática desde el año 2005 hasta la actualidad.

Los datos estadísticos (Figuras II.1-II.2-II.3) fueron extraídos de la base de datos Scopus.

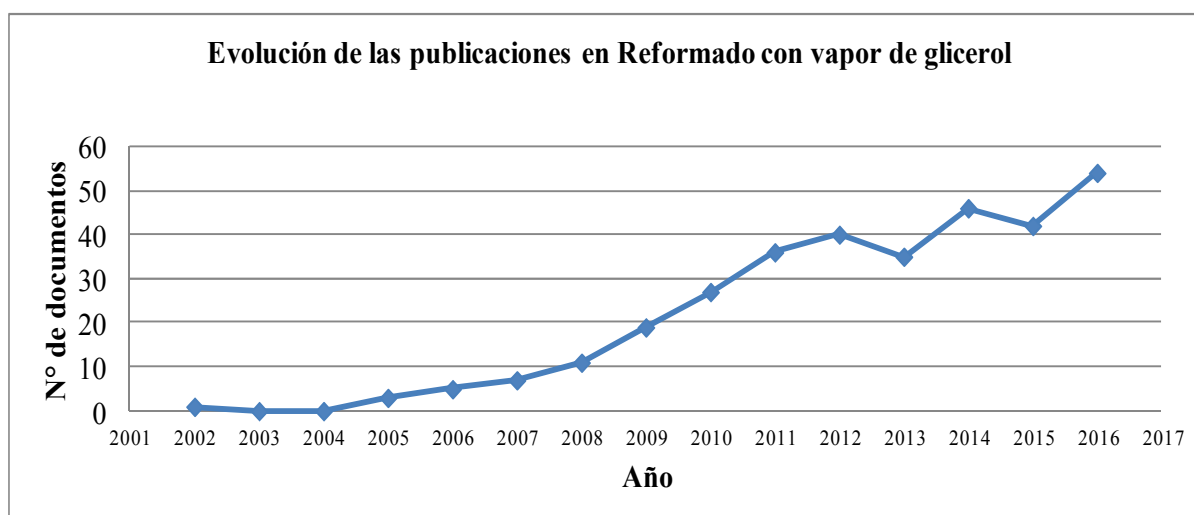


Figura I.1: Evolución del número de documentos o trabajos publicados en el tiempo extraído de la base de datos Scopus.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

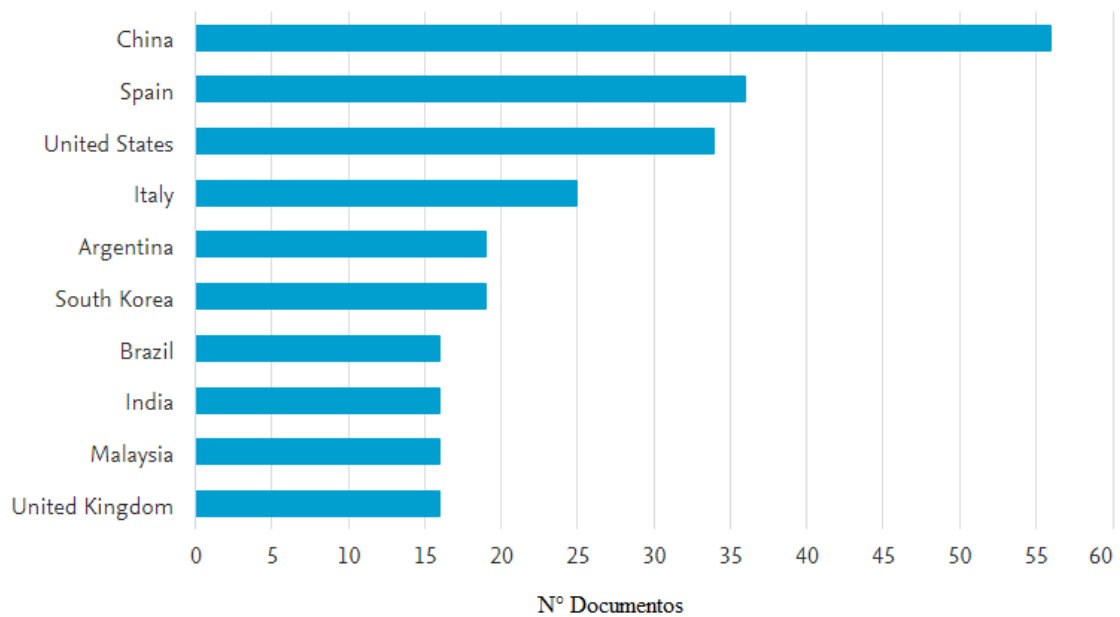


Figura II.2: Distribución de las publicaciones por países, extraído de la base de datos Scopus.

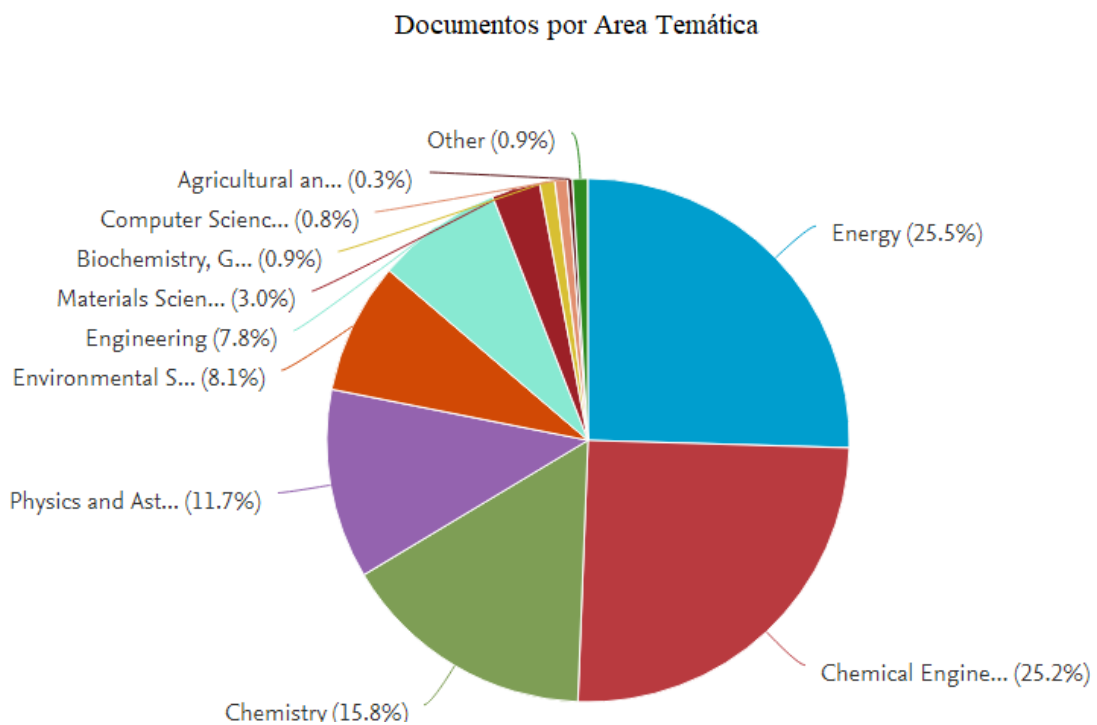


Figura II.3: Distribución de las publicaciones por áreas temáticas, extraído de la base de datos Scopus.

*Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno***II.1 Evolución de las investigaciones sobre catalizadores metálicos soportados****❖ *Período 2005-2011: las primeras contribuciones en la temática***

El reformado de glicerol fue investigado usando diferentes metales como Ru, Rh, Ir, Co, Pt y Pd sobre diferentes soportes (La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 , MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , y $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) [1].

Los catalizadores de metales nobles, como Pt, Rh, Ru y Pd, pueden alcanzar una elevada actividad. Estos catalizadores han sido considerados para ser empleados en condiciones de bajas temperaturas para evitar su sinterizado y la transformación de fases. Al mismo tiempo, es posible reducir la cantidad de energía empleada y usar materiales menos costosos en el reactor. Sin embargo, los metales nobles tienen la desventaja de su elevado costo y disponibilidad limitada. El estudio realizado por Hirai y colab, con sistemas catalíticos compuestos por los metales de los grupos VIII a X sobre los soportes: Y_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_3O_3 , SiO_2 , MgO y Al_2O_3 reveló que el orden de actividad de la fase metálica es el siguiente: $\text{Ru-Rh} > \text{Ir} > \text{Co} > \text{Pt} > \text{Pd}$, donde los soportes que exhibieron la conversión más elevada y el mayor rendimiento a H_2 fueron Y_2O_3 y ZrO_2 .

Entre los catalizadores estudiados, el $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{O}_3$ dio los mejores resultados, se mantuvo estable por 24 horas a 600°C , con conversión completa y un rendimiento a H_2 de 90%. Luego de 24 hs de reacción la cantidad de carbono depositado sobre el catalizador fue de sólo 0,42% p/p, por lo cual el sistema 3% $\text{Ru}/\text{Y}_2\text{O}_3$ puede ser considerado resistente a la desactivación causada por deposición de carbono^a [2].

El mismo grupo de metales fue comparado en términos de su actividad catalítica a temperaturas más elevadas ($700\text{-}900^\circ\text{C}$) por Adhikari y colab, con soportes de alúmina y alúmina modificada con CeO_2 . En concordancia con el orden de actividad de la fase metálica descrito anteriormente, Rh fue uno de los metales más activos.

^a *Condiciones de reacción:* temperatura: $500\text{-}600^\circ\text{C}$, relación molar vapor/carbono: 3,3, tiempo de contacto del glicerol (W/F): $13,4\text{ g cat h mol}^{-1}$, presión: 1atm, carga metálica: 3-5% p/p.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Para los catalizadores soportados sobre alúmina modificada con CeO_2 , el catalizador con Rh alcanzó los mejores resultados (87 % conversión y 66% de selectividad a H_2 a 900°C y 77 % conversión y 74% de selectividad a H_2 a 800°C)^b [3].

A menores temperaturas, los estudios realizados por Zhang y colab, sobre catalizadores Ir y Co soportados sobre CeO_2 mostraron que estos sistemas son significativamente activos y selectivos para la producción de H_2 a partir de las reacciones de reformado con vapor de etanol y glicerol. Particularmente, el catalizador Ir/ CeO_2 fue más activo y selectivo, y se obtuvo una conversión completa de glicerol con una selectividad a hidrógeno superior al 85% a una temperatura de 400°C [4].

Con el sistema 15 %p/p Co/ Al_2O_3 estudiado por Cheng y colab, se alcanzaron conversiones de glicerol entre 30 y 65 % para concentraciones elevadas de glicerol en la alimentación entre 30 y 60% p/p respectivamente, entre 450 y 500°C [5].

Los catalizadores basados en Pt son activos y selectivos para esta reacción [6, 7]. El estudio de varios catalizadores de Pt sobre diferentes soportes Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, MgO/ZrO_2 y C durante el reformado de glicerol a baja temperatura (350°C) realizado por Soares y colab, mostró que tanto el catalizador con el soporte más ácido (Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como el más básico (Pt/ MgO/ZrO_2) sufren una desactivación rápida. Mientras que el sistema Pt/ $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ fue el más estable de los soportes formados por óxidos. Sin embargo, el comportamiento de este catalizador fue inferior al del Pt/C, el cual mostró una muy buena estabilidad por al menos 48 horas de reacción para concentraciones de glicerol de 30 y 50 % p/p a 350°C , con conversiones a productos gaseosos de 60 y 26 % respectivamente.

La conversión completa del glicerol a fase gas se alcanzó a los 400°C para concentraciones en la alimentación del 30%p/p de glicerol en agua.

^b *Condiciones de reacción:* velocidad de flujo $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, temperatura: de 600 a 900°C , relación molar de glicerina:agua: 1:6, GHSV: 51000 h^{-1} , velocidad de flujo en la alimentación: $0,15 \text{ ml min}^{-1}$, GHSV: 15300 h^{-1} , carga metálica: 3,5; 2,5 y 1,5 %p/p para los catalizadores Ni/ Al_2O_3 y Rh/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, carga de Ce: 2,5 %p/p para todos los catalizadores.

^c *Condiciones de reacción:* presión: 1 atm, temperatura: $250\text{-}600^\circ\text{C}$, masa de catalizador: 0,2 g, las mezclas etanol/agua y glicerol/agua se introdujeron junto con una corriente de He, dando una composición de alimentación gaseosa de etanol (o glicerol)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$: 2/18/80 vol%, GHSV: $11000 \text{ ml g cat}^{-1}\text{h}^{-1}$, carga metálica: 2%p/p de Ir, 15%p/p de Co y 15%p/p de Ni.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Los diferentes perfiles de desactivación que presentaron los catalizadores confirmaron la importancia del soporte en el proceso de desactivación^d [7].

Los grupos de Simonetti y Kunkes estudiaron sistemas bimetálicos de Re-Pt/C y Ru-Pt/C. El catalizador de Pt es activo y selectivo para la producción de gas de síntesis a partir del reformado de glicerol a 350°C, conduciendo a la producción de H₂, CO y CO₂. Sin embargo la superficie del catalizador se satura con CO a esta baja temperatura, inhibiendo la actividad catalítica. El agregado de Re y Ru al Pt en relación Pt:M 1:1 (M = Ru, Re) disminuye la entalpía de adsorción del CO sobre el Pt por medio de la formación de aleaciones metálicas y estabiliza la superficie del catalizador, aumentando la actividad catalítica. La adsorción del CO es la causa del bloqueo y desactivación de los sitios activos de la superficie a T < 300°C [8, 9].

De esta manera, los sistemas bimetálicos de Pt-Ru y Pt-Re mantienen las propiedades del Pt con respecto a la ruptura de los enlaces C–C vs C–O, pero con una entalpía de adsorción de CO más baja, siendo su uso adecuado a temperaturas de operación bajas.

Con el catalizador monometálico Pt/C la conversión a productos en fase gaseosa se mantiene estable en 63% durante 48 horas de reacción a 350°C, pero disminuye hasta 4% a 275°C. En cambio, con los sistemas bimetálicos, aumenta la producción de productos gaseosos y la estabilidad del sistema a temperaturas inferiores a 300°C [9].

El catalizador Pt-Re/C se mantuvo estable durante 72 horas de reacción a 250°C con una conversión a fase gaseosa cercana al 75%; a 225°C la conversión fue del 40% y a 350°C la conversión alcanzada a productos en fase gas fue superior al 80%.

El catalizador Pt-Ru también mantuvo el mismo nivel de estabilidad con conversiones del 80% a 300°C y del 50 % a 275°C. En todos los casos la relación molar H₂/CO obtenida fue

^d Condiciones de reacción: temperatura: 350°C, presión: 1 atm, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 30 y 50 %p/p, masa de catalizador: 0,060 gr, catalizador: 5%p/p Pt/C, velocidad de flujo de alimentación: 0,32cm³min⁻¹.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

aproximadamente 2:1, adecuada para la combinación con el proceso de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol [7, 9]^{e f}.

❖ **Período 2012 en adelante**

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Ni soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada con 10% de CeO₂ y 6% de La₂O₃ fueron estudiados por Doukkali y colab. Estos sistemas fueron más activos y estables en comparación con los sistemas monometálicos de Pt/ γ -Al₂O₃ a 450 y 500°C. Este comportamiento está relacionado con el efecto cooperativo entre el Pt y las especies de Ni. La adición de Pt mejora la superficie de exposición del Ni en los catalizadores debido a la formación de una aleación Pt-Ni y el fenómeno de spill-over. Con estos sistemas se logró la conversión completa de una mezcla etanol y glicerol, y rendimientos a H₂ cercanos a los que predice el equilibrio termodinámico a esas temperaturas. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción baja a 400°C, estos sistemas catalíticos presentaron una disminución significativa en la conversión y el rendimiento a H₂, debido a la presencia de productos líquidos intermediarios (acetaldehído, acroleína, etc.) que no son reformados y a la formación de otros productos gaseosos (como alcanos livianos y etileno).

La pérdida de actividad fue más importante sobre los catalizadores monometálicos de Pt debido a la formación de nanotubos de carbono los cuales cubrieron algunos sitios activos metálicos. Mientras que para los catalizadores bimetálicos Pt-Ni el efecto fue menor debido a la formación de carbono filamentosos, dado que este tipo de carbono mantiene los sitios activos accesibles para los reactivos.

A 400°C los mejores resultados fueron obtenidos con el catalizador bimetálico modificado con CeO₂, el cual presentó la conversión más elevada a productos gaseosos, resultando en un mayor rendimiento a H₂ y con el menor contenido de carbono. En este sistema la presencia de CeO₂ incrementó la superficie expuesta del Ni. Todos los catalizadores estudiados, fueron además

^e *Condiciones de reacción:* temperatura: 275-350°C, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 30%p/p, velocidad de flujo alimentación 0,32 cm³ min⁻¹, carga metálica: de los catalizadores de 5% y 10% p/p con una relación Pt:Ru 1:1.

^f *Condiciones de reacción:* concentración de la solución acuosa de glicerol alimentado: 30 % p/p glicerol, presión: 1 bar, velocidad de alimentación: 0,08 cm³min⁻¹.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

buenos sistemas catalíticos para la reacción de WGS, con cantidades despreciables de producción de CO^g [10].

Sanchez y colab, indicaron que a bajas temperaturas de reacción, la adición de diferentes cargas de Co (4% y 12% p/p) a los catalizadores de Ni impregnados sobre γ -Al₂O₃, promovió la producción de H₂ mientras que desfavoreció la generación de CO. El producto principal obtenido fue H₂ seguido de CO₂, CO y CH₄ en menores proporciones. A 300°C el catalizador con una carga de Co del 4% produjo las mayores cantidades de H₂ (83,6%) y CO₂ (9,2%), con bajos contenidos de CH₄ y CO (5,7%) después de 8 h de reacción.

A 700°C la fracción de H₂ disminuyó a 56% y la fracción de CO₂ aumentó hasta 25,6 %, permaneciendo estable durante las 8 horas de reacción.

Con el aumento en la carga de Co a 12%, la producción de H₂ mejoró levemente a bajas temperaturas (300°C) y el sistema mostró mayor estabilidad durante la reacción. La fracción de CO se mantuvo constante entre 4-5%, mientras que la fracción de metano se mantuvo baja (2-3%) sin embargo, a 500 y 700°C la producción de H₂ disminuyó marcadamente a 49,4% y 57,7% respectivamente, con mayores proporciones de los compuestos indeseables^h [11].

Los óxidos mixtos de CeO₂ y ZrO₂ permiten la inserción de los metales de transición (Co, Ni), y/o metales nobles (Rh, Ru) dentro de la estructura del óxido, aumentando la interacción entre la fase activa y el soporte.

Con el sistema bimetalico Co-Rh estudiado por Araque y colab, la conversión a productos gaseosos fue cercana al 100% con trazas de productos líquidos (1%). La producción de H₂ fue favorecida alcanzando el 95% del valor termodinámico, 6,5 mol H₂/mol de glicerol alimentado a 650°C, con una estabilidad de 16 horas de reacción.

^g *Condiciones de reacción:* carga metálica y de óxidos teórica: 6% p/p de La₂O₃, 10% p/p de CeO₂; 2,5 % p/p de Pt y 12,5 % p/p de Ni masa de catalizador: 0,2 g, tamaño de partícula 0,42-0,50 mm, diluidos con SiC de 0,6 mm en relación 1:9 p/p, relación molar de la mezcla etanol/glicerol/agua: 1/1/9, velocidad de flujo de alimentación de la mezcla etanol/glicerol/agua: 0,25 mL min⁻¹, WHSV: 5,85h⁻¹, presión: 0,4Mpa, temperatura de reacción: 400, 450 y 500°C.

^h *Condiciones de reacción:* carga metálica 4%p/p de Ni, 4 y 12%p/p de Co, masa de catalizador: 500 mg, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada 50% p/p, temperatura de reacción: 300, 500y 700°C, presión: 1 atm, WHSV: 10 h⁻¹, relación molar agua:glicerol: 6:1, velocidad de flujo de la solución de glicerol: 0,17 ml min⁻¹, tiempo de reacción 8 horas.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Mientras que, con el catalizador monometálico, se logró una conversión a productos gaseosos del 89% y una producción a H_2 de 5,7 mol H_2 /mol glicerol alimentado, pero sufrió desactivación después de las 3 horas de reacción llegando al 33% de conversión. Entre los productos líquidos se identificaron trazas acetaldehído, acetona y acroleína [1].

El comportamiento del catalizador Co-Rh/CeO₂-ZrO₂ estaría relacionado con un efecto cooperativo entre Co y Rh que promueve las propiedades redox del óxido mixto CeO₂-ZrO₂, evitando la acumulación de depósitos de carbono debido a que se favorece su gasificación durante la reacción. El Rh favoreció la producción de gases a expensas de productos líquidos durante el reformado de glicerol y estabilizó al cobalto en las condiciones de reacción ^{i,j} [1, 12]. La comparación entre los compuestos tipo hidróxidos de doble capa y los óxidos mixtos de MgAl fue realizada por M. de Rezende y colab. Estos compuestos fueron evaluados como soportes para catalizadores de Pt (1%p/p) durante el reformado de glicerol con vapor a 600°C. Las relaciones Mg/Al de los soportes fue 3 y 5. Si bien todos los catalizadores fueron activos, presentaron diferencias con respecto a la selectividad a H_2 . De acuerdo a los resultados obtenidos, la familia de los catalizadores soportados sobre los compuestos de doble capa es más eficiente que la familia de catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos, desde el punto de vista de la producción de H_2 . El catalizador más efectivo con respecto a la conversión global y la conversión a productos gaseosos fue el sistema preparado a partir del hidróxido de doble capa con Mg/Al = 3. Para este sistema la conversión global y la conversión a productos gaseosos fueron similares, variando entre 60 y 25%, alcanzando una selectividad a H_2 máxima del 65%, la cual está relacionada con una mayor incidencia de centros superficiales básicos débiles a moderados que hace que estos sistemas sean más selectivos.

ⁱ Condiciones de reacción: presión: 1 atm, relación molar glicerol/agua: 1/9, flujo de reactivo en estado líquido: 0,0213 g min⁻¹ (vaporizado equivale a un flujo gaseoso de 1,13 L h⁻¹), diluido con una mezcla gaseosa N₂ y Ar (relación molar N₂:Ar: 1:4) de 1,87 L h⁻¹, masa de catalizador: 0,160 g diluido con 0,160 g de SiC, temperatura de reacción: 450°C, 550°C y 650°C, los tests de larga duración fueron realizados a 650 °C durante 24 horas.

^j Condiciones de reacción: temperatura: 650°C, masa de catalizador: 55 mg diluido con SiC, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 36 %p/p, velocidad de flujo líquido de alimentación: 0,0213 g min⁻¹ equivalente a 19 ml min⁻¹ de flujo gaseoso, la mezcla reactiva fue diluida con 31 ml min⁻¹ de una mezcla de N₂ y Ar (relación molar N₂:Ar=1:4), tiempo de reacción 24 horas.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Los catalizadores preparados a partir de óxidos mixtos presentaron niveles de actividad menores en comparación con los catalizadores de doble capa, sin embargo todos los catalizadores presentaron una desactivación importante^k [13].

Wei y colab, correlacionaron las propiedades superficiales de los catalizadores de Pt/C y Pt-Re/C con el comportamiento de estos sistemas durante el reformado de glicerol con vapor. Comparando el sistema monometálico Pt/C con el bimetalico PtRe/C, este último presentó un aumento significativo de la actividad, de la relación H_2/CO_x y de la selectividad a CO_2 . Observaron un factor de aproximadamente 7 en la mejora del TOF del glicerol para el catalizador PtRe/C comparado con Pt/C. Además, los TOFs de H_2 y CO fueron 7 y 5 min^{-1} respectivamente sobre 3%Pt/C, y 53 y 37 min^{-1} sobre 3%Pt-3%Re/C, lo cual también significa que hay un factor de mejora de 7 para el sistema bimetalico en comparación al monometálico. El catalizador Pt-Re/C posee una superficie rica en Re/ReO_x la cual modifica levemente las propiedades electrónicas del Pt, conduciendo a una adsorción del CO más fuerte. Sin embargo, después de la exposición al vapor, Re/ReO_x se vuelve más oxidado pero esto no tiene un efecto importante sobre las propiedades electrónicas del Pt. Pero, la oxidación del Re en presencia de vapor provee un sitio redox sobre el cual el CO puede desorberse fácilmente o reaccionar para formar CO_2 . Este efecto es el principal responsable de mejorar la actividad y la selectividad a CO_2 durante el reformado de glicerol^l [14].

^k Condiciones de reacción: Temperatura de reacción: 600°C, presión atmosférica, relación molar Mg/Al: 3 y 5, carga de Pt: 1%p/p, masa de catalizador, 40 mg mezclado con material inerte, concentración de la solución de glicerol: 36 %p/p alimentada a 0,13 mL min^{-1} y diluida con 172 mL min^{-1} de una mezcla N_2/Ar , relación molar $H_2O/glicerol$: 9:1, tiempo de contacto: 511 h⁻¹.

^l Condiciones de reacción: Temperatura de reacción; 225°C, presión atmosférica, carga Pt: 3%p/p, carga de Re: 3%p/p, masa de catalizador mg diluido con SiC, concentración de glicerol: 10%p/p, composición molar de alimentación: 1,4% glicerol-64,7% H_2O -33,9% N_2 , GHSV: 30000 h⁻¹ para 3%Pt/C y 153000 h⁻¹ para 3%Pt-3%Re/C.

*Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno***II.2 Evolución de las investigaciones sobre catalizadores de Níquel**

Los catalizadores de Ni resultan de especial interés debido a su capacidad para romper los enlaces C-C, O-H y C-H y además porque el Ni también cataliza la reacción de gas de agua o “water-gas shift” (WGS) que remueve el CO adsorbido de la superficie del catalizador. Además, los sistemas catalíticos basados en Ni tienen la ventaja de ser más económicos que los sistemas basados en metales nobles [16-18].

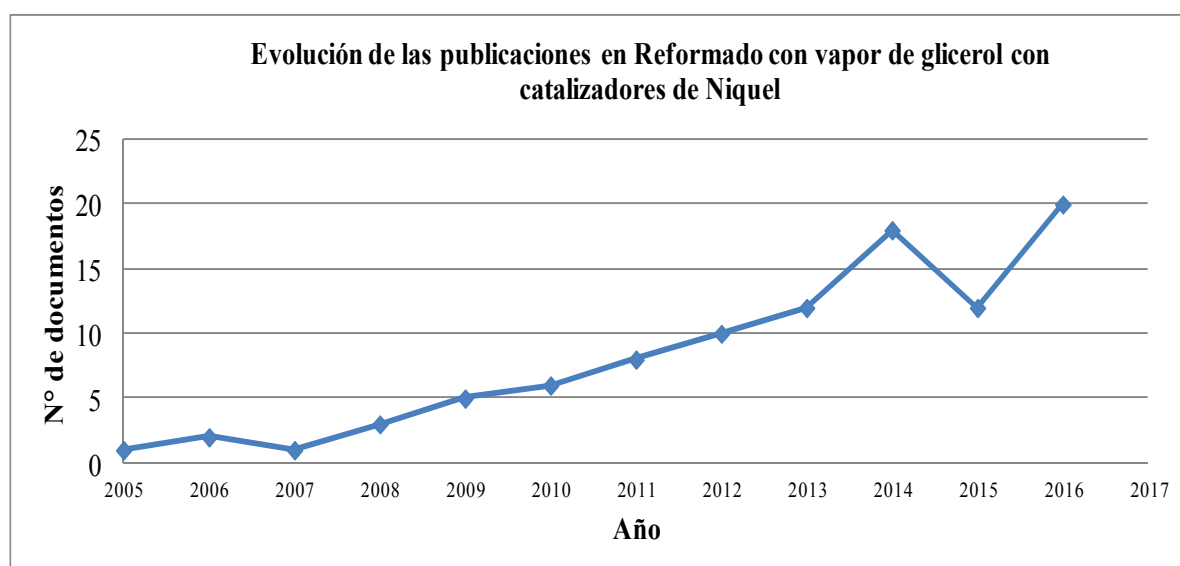
❖ Período 2005-2011: primeras contribuciones en la temática

Figura II.4: Fuente: Base de datos Scopus

Los primeros reportes sobre catalizadores de Ni datan del año 2005. Los catalizadores de Ni soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido utilizados en el reformado con vapor de hidrocarburos y productos de la biomasa, principalmente etanol y glicerol. La naturaleza del soporte es muy importante, ya que juega un rol clave en el comportamiento catalítico, afectando la estabilidad de la fase activa. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utiliza como soporte catalítico debido a que tiene buena resistencia mecánica y química y un área superficial específica elevada, la cual mejora la dispersión metálica. Sin embargo, el sistema catalítico Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sufre desactivación durante el proceso de reformado de hidrocarburos oxigenados con vapor de agua debido a la formación

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

de coque y/o el sinterizado de la fase metálica relacionada a la baja resistencia térmica de la γ - Al_2O_3 .

El reformado con vapor del glicerol fue estudiado por Sánchez y colab. utilizando un catalizador de 5,8% Ni/ γ - Al_2O_3 en el rango de temperaturas entre 600 y 700°C. En este rango de temperatura la conversión del glicerol obtenida fue de 96,8% y 99,4% a 600 y 700°C respectivamente luego de 4 horas de reacción. La mayor selectividad a H_2 fue de 99,7% obtenida a 650°C. Pero después de 8 horas de reacción, la conversión disminuyó de manera significativa. El principal subproducto de la fase gaseosa fue el metano (76-97%), seguido de eteno, etano, propeno y propano en menor proporción. La estabilidad catalítica se vio favorecida para una relación molar agua/glicerina elevada^m [19].

Cheng y colab., realizaron un estudio de la superficie del sistema Ni/ γ - Al_2O_3 que reveló la presencia sitios ácidos fuertes. Tanto el soporte calcinado como el catalizador presentaron sitios ácidos similares, pero la presencia de los sitios ácidos fuertes se debió a la impregnación del Ni. En particular, el reformado de glicerol ocurre sobre estos sitios ácidos fuertes, donde el átomo de Ni reducido es el centro activo para el reformado de glicerol. Los principales productos obtenidos durante el reformado en fase gaseosa del glicerol a 550°C fueron H_2 y CO_2 mientras que el CH_4 fue producido principalmente a partir de la hidrogenólisis del glicerol. Por lo tanto, la metanación no juega ningún rol principal durante el reformado con vapor del glicerol en las condiciones estudiadas, pero la deposición de carbono fue importante a 550°C, incluso con exceso de vaporⁿ [20].

Para mejorar las propiedades de las partículas de Ni y evitar su desactivación, se han utilizado diferentes óxidos como soporte catalítico o como modificadores de la γ - Al_2O_3 , entre ellos CeO_2 , La_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 [1, 17, 18].

^m *Condiciones de reacción:* masa de catalizador: 250, 500 y 750 mg, carga metálica: 5,8%p/p, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 20 %p/p, relación molar agua/glicerol: 16:1, temperatura: 600–700 °C, presión: 1 atm, WHSV: 3,4–10,0 h⁻¹, relación molar H_2O /glicerol/ N_2 : 16/1/9, velocidad de flujo de alimentación: 0,17 ml/min, tiempo de reacción: 4 y 8 horas.

ⁿ *Condiciones de reacción:* concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 30-60%p/p, que corresponde a una relación vapor-carbono de 1,1-4, gas carrier: Ar con un flujo total de $5,0 \times 10^4$ ml gcat⁻¹h⁻¹, GHSV: $5,0 \times 10^4$ ml gcat⁻¹h⁻¹, carga metálica: 15%p/p.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

La adición del Zr, Ce, La y Mg afecta la estructura y morfología de las partículas de Ni, tanto en su forma oxidada como reducida [21].

El CeO₂ puede prevenir la pérdida de área superficial de la gama alúmina y el sinterizado de las especies metálicas. Además favorece la gasificación del coque, la reacción de WGS y mejora la reversibilidad redox de la fase metálica. Estas características se deben a la capacidad del CeO₂ (carácter básico) de almacenar, liberar y transportar oxígeno y a su habilidad para adsorber el agua. Iriondo y colab. indicaron que la adición de cantidades bajas de cerio (5% p/p) son efectivas para proveer el aumento del área superficial, promover la producción de H₂ y mantener una actividad catalítica estable durante 8 horas. Este comportamiento puede ser asignado a la capacidad de promover el reformado con vapor de los hidrocarburos oxigenados intermediarios y a la estabilización de las partículas de Ni⁰ por la formación adicional de especies Ni-CeO₂ de mayor interacción. Los resultados de actividad obtenidos con este sistema a 600°C están cercanos a los valores del equilibrio termodinámico, con bajas cantidades de coque sobre el catalizador^o [17].

Iriondo y colab. indicaron que con el agregado de 8,4% de CeO₂ a Ni/γ-Al₂O₃ se logró una selectividad a H₂ superior al 60% con conversión de glicerol del 100%, mucho mayor que la conversión del 40% que se alcanza con el catalizador Ni/γ-Al₂O₃ sin agregado del promotor^p [21].

La incorporación de Ce a un catalizador óxido mixto LaNiO₃ aumenta el área superficial del catalizador Ni/La, disminuye la tendencia a la formación de coque y aumenta la resistencia a la deposición de carbono. Cui y colab. el catalizador con el mejor comportamiento fue un catalizador con nivel de sustitución 0,7 (La_{0,3}Ce_{0,7}NiO₃). Este catalizador mostró conversión a productos gaseosos mayor a 98% a todas las temperaturas investigadas y las composiciones

^o *Condiciones de reacción:* masa de catalizador: 200 mg diluido con inerte SiC (1:9 p/p), concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 10%p/p, WHSV: 7,7 h⁻¹, presión: 0,4 MPa, temperatura: 500-600°C.

^p *Condiciones de reacción:* masa de catalizador: 200 mg diluido con SiC en una relación 1:9 p/p, presión: 1 atmósfera, temperatura: 600°C, WHSV: 2,5 h⁻¹, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 1%p/p, carga metálica 16%p/p, carga de óxidos modificadores 7,0%p/p de ZrO₂, 8,4%p/p de CeO₂, 5% p/p de La₂O₃, 2,5%p/p de MgO.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

fueron muy cercanas a los valores del equilibrio termodinámico. El catalizador resultó estable por 10h a 600°C sin cambios de área superficial [22].

Según Iriondo y colab, el agregado de 1% p/p de MgO también conduce a una mejor estabilización de las partículas de Ni metálico favorecida por una buena dispersión del Ni debido a la formación de las especies MgAl_2O_4 . Mientras que con el agregado de cantidades superiores de MgO (3-15 % p/p) se debilitan las interacciones Ni-MgO y se favorece la formación de interacciones níquel-alúmina.

En los sistemas Ni/ γ - Al_2O_3 y Ni/ γ - Al_2O_3 modificados con 3 % y 15 % de MgO aumenta la cantidad de hidrocarburos oxigenados (OHC-s) producidos, y como consecuencia, disminuye la fracción de H_2 obtenida. Por lo tanto, cantidades superiores a 1% del óxido modificador no mejoraron la producción de H_2 .

Los principales OHC-s fueron acetaldehído, acroleína, propanal y acetona. Estos compuestos son producidos principalmente, a través de reacciones de deshidratación /hidrogenación en las cuales se consume H_2^q [23].

Adhikari y colab. compararon el comportamiento de catalizadores de Ni sobre los soportes de MgO, TiO_2 y CeO_2 a 550, 600 y 650°C. A 650°C todos los catalizadores alcanzaron la conversión completa, pero con el catalizador Ni/MgO se obtuvo el mayor rendimiento a hidrógeno (56,5%). En cambio a 550°C y 600°C la selectividad máxima a H_2 fue 66,69% y 74,70% respectivamente y se alcanzó con el catalizador Ni/ CeO_2 , debido a la mayor concentración de Ni superficial, la mayor dispersión, la mejor interacción del Ni con el soporte y la menor tendencia a la formación de coque. A 600°C, la conversión del glicerol fue de 99%, sin embargo a 550°C, no se logró la conversión completa del glicerol (72%) y la conversión a productos gaseosos no superó el 50% debido a la formación de productos líquidos. La conversión más baja se obtuvo con el catalizador soportado sobre TiO_2 a todas las temperaturas estudiadas en comparación con los sistemas Ni/ CeO_2 y Ni/MgO^r [24, 25].

^q Condiciones de reacción: masa de catalizador 200 mg diluida con SiC (1:9 p/p), tamaño de partícula: 0,42-0,5 mm, velocidad espacial: 7,7 g glicerol/g catalizador, presión: 0,4 MPa, temperatura: 500 y 600°C, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 10% p/p.

^r Condiciones de reacción: Relación molar agua:glicerol: 12:1, presión: 1 atm, masa de catalizador: 1,5g, velocidad de flujo de alimentación: 0,5 mL min⁻¹, carga metálica: 11,6%p/p de Ni en Ni/ CeO_2 , 12,7%p/p de Ni en Ni/ TiO_2 , 9,62%p/p de Ni en Ni/MgO.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Iriondo y colab. demostraron que el comportamiento de los catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃ modificados con MgO está relacionado con la interacción entre las partículas superficiales de Ni metálico y el MgO. La presencia de Mg modifica el grado de interacción del Ni con la alúmina por medio de la intercalación del promotor entre el níquel y la alúmina lo cual inhibe la incorporación del níquel en la fase Al₂O₃. El aumento en concentración del níquel superficial sería la causa del mayor rendimiento a hidrógeno de estos sistemas [21].

Iriondo y colab. también estudiaron el efecto del Zr en el soporte. Lograron una conversión del glicerol del 100%, con una estabilidad de 50 horas de reacción durante el reformado en fase vapor del glicerol a 600°C, con un catalizador Ni/ γ -Al₂O₃ modificado con 7,0% p/p de ZrO₂. En estas condiciones la selectividad a H₂ fue del 70%. La elevada actividad con el catalizador modificado con Zr se debe a la capacidad del ZrO₂ de mejorar la activación del agua y el desarrollo de interacciones fuertes Ni-ZrO₂ [21].

Chirag y colab. han indicado que la introducción de ZrO₂ al CeO₂ como soporte mejora aún más la movilidad del oxígeno. Al comparar los sistemas de Ni soportados sobre CeO₂ y ZrO₂-CeO₂, se observó que el catalizador promovido con ZrO₂ resulta mejor que el catalizador Ni/CeO₂. A 700°C la conversión del glicerol fue del 100% con una producción de H₂ de 3,95 moles/mol de glicerol alimentado. A 600°C la conversión disminuyó a 82% y la producción de H₂ fue de 3,7 moles/mol glicerol alimentado. La selectividad a CH₄ fue muy baja con el catalizador promovido con ZrO₂, lo cual es indicativo que el ZrO₂ ayuda a suprimir la reacción de metanación y mejora la selectividad a H₂. Con el sistema Ni/ZrO₂/CeO₂ se alcanzó la conversión completa de glicerol y distribución de productos estable durante 14 horas a 700°C, lo cual indica que el ZrO₂ y CeO₂ ayudan al catalizador a permanecer activo sin desactivación.^s [16].

❖ *Período 2012 en adelante*

Los óxidos mixtos de cerio-zirconio son además térmicamente estables y la capacidad de almacenamiento de oxígeno se mantiene incluso después de muchos ciclos consecutivos de

^s *Condiciones de reacción: temperatura: 600-700°C, solución de acuosa de glicerol alimentada: 10-20 %p/p, carga metálica: 15% p/p Ni, 10 %p/p ZrO₂, WHSV: 10,2 h⁻¹, tiempo de reacción: 5 horas.*

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

reducción a alta temperatura seguidos por etapas de re-oxidación. Según Martínez y colab, y Nahar y colab, la adición de ZrO_2 , además mejora la cristalinidad del CeO_2 lo cual favorece la dispersión metálica. Estas propiedades mejoran la actividad catalítica en las reacciones de oxidación, reformado y WGS y aumentan la selectividad a la producción de hidrógeno [26, 27]. Se ha estudiado el agregado de ZrO_2 como modificador de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas de ZrO_2 (3,5; 7,0 y 14,1 %p/p). A 500°C , el catalizador promovido con 7%p/p de ZrO_2 presentó un rendimiento a H_2 más elevado, aproximadamente 65%, en comparación a los sistemas modificados con 3,5 y 14,1 %p/p de ZrO_2 . Este contenido de ZrO_2 fue el óptimo a fin de reducir la interacción entre el Ni^{2+} y el soporte, resultando en una reducibilidad mayor del Ni^{2+} debido a que favorece la transformación $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$, lo cual permitió obtener mayor cantidad de sitios activos Ni^0 . Además, este sistema tuvo la capacidad de reformar los productos intermediarios^t [28].

A 650°C Nichele y colab., obtuvieron una conversión del glicerol estable de $\approx 72\%$ y un rendimiento a hidrógeno del 65% durante 20 horas de reacción con un catalizador Ni/ZrO_2 . El principal producto de carbono fue el CO_2 , lo cual es una evidencia de la contribución importante de la reacción de water gas shift [29].

El uso de La_2O_3 en el soporte aumenta la habilidad de los catalizadores de Ni para transformar los hidrocarburos oxigenados (OHCs) en H_2 y CO_2 debido a la reducción de la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. Thyssen y colab destacan el La_2O_3 por su habilidad para prevenir el sinterizado del metal y su capacidad para remover los depósitos de carbono durante la reacción. El agregado de La como promotor al catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incrementa la selectividad a hidrógeno del 40% al 60% en composición molar en comparación al catalizador soportado sobre alúmina, con una conversión total del glicerol a 600°C .

El SiO_2 también ha sido ampliamente estudiado como soporte, debido a su gran área superficial y a su débil acidez [30]. Según Thyssen y colab, la adición de La_2O_3 al soporte SiO_2 afecta directamente la actividad catalítica de los sitios activos de Ni y favorece la producción de los

^t Condiciones de reacción: carga metálica: de 13 %p/p para los catalizadores con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 2,6 %p/p para el catalizador Ni/ZrO_2 , contenidos de ZrO_2 : 4,8 y 17 %p/p, masa de catalizador: 200 mg, concentración de la solución acuosa alimentada: 10%p/p, WHSV: $7,7 \text{ h}^{-1}$, presión: 0,4 MPa, temperatura: $500\text{-}600^\circ\text{C}$, tiempo de reacción: 8 horas.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

productos gaseosos H_2 y CO_2 . A medida que aumenta la cantidad de La_2O_3 en el soporte, hay una disminución en la cantidad de coque formado. Esto puede ser explicado debido a que parte del CO_2 generado durante la reacción es adsorbido por el La_2O_3 formando el carbonato, el cual se forma preferencialmente sobre catalizadores que tienen las especies La_2NiO_4 . Las especies de carbono formadas sobre los sitios de Ni pueden luego ser removidas por las especies de oxígeno originadas a partir del carbonato, evitando la desactivación del catalizador. El catalizador con 10 % de La_2O_3 alcanzó una conversión del glicerol del 100%, con una conversión a productos líquidos de 4% y una selectividad a H_2 de 3,8 moles de H_2 /moles de glicerol alimentado. Sin embargo, este catalizador tuvo la mayor velocidad de formación de coque. Si bien el catalizador modificado con 30% de La_2O_3 mostró una conversión menor del glicerol (79%) con una conversión a productos líquidos del 5,8 % y una selectividad más baja a H_2 (2,8 moles de H_2 /moles glicerol alimentado), fue estable durante 10 horas de reacción con una velocidad de formación de coque menor a la del catalizador modificado con 10% de La_2O_3 . El catalizador con 50% La_2O_3 sobre SiO_2 sólo permitió alcanzar el 52% de conversión del glicerol. La adición de más de 30% La_2O_3 al soporte no es buena ya que conduce a una disminución en la conversión^u [30].

Varios autores estudiaron el efecto del Mg. El agregado de Mg(II) al soporte $\gamma-Al_2O_3$ promueve la formación de la espinela de Mg (II)($Mg_{1-x}Al_2O_{4-x}$), la cual es una fase con elevada estabilidad [31].

La formación de la espinela $MgAl_2O_4$ genera una interacción más débil entre el soporte y la fase metálica (Ni^0), aumentando la dispersión del Ni^0 , el cual es el responsable de la actividad catalítica [32, 33]. Por otra parte, la incorporación del MgO disminuye la concentración de los sitios ácidos de Lewis de la $\gamma-Al_2O_3$, lo cual aumenta la conversión a productos gaseosos. Esto indica que los sitios básicos favorecen la ruta de formación de gas de síntesis [33].

Los estudios realizados sobre catalizadores de Ni soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ modificada con cantidades de MgO comprendidas entre 1-15%p/p indicaron que todos los catalizadores pudieron convertir completamente el glicerol a 500°C y los principales productos gaseosos

^u *Condiciones de reacción:* masa de catalizador: 150mg, temperatura: 600°C, relación molar en la alimentación agua/glicerol: 3:1, velocidad de flujo de alimentación: 2,5 ml h⁻¹, tiempo de reacción 5 horas y 10 horas para el ensayo de estabilidad, carga de La_2O_3 : 10, 30 y 50 %p/p, carga metálica: 10%p/p.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

fueron H_2 y CO_2 . La misma relación entre la dispersión de Ni y el contenido de Mg (II) fue observada por Dieuzeide y colab, sobre catalizadores de Ni 10 %p/p soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ modificada con Mg(II) entre 3 y 15 % p/p a 600°C. El aumento en la carga de Mg(II) disminuye la dispersión del Ni, por lo que el catalizador es más activo a las reacciones de reformado cuando el contenido de Mg(II) disminuye. Los resultados obtenidos indicaron que existe una relación lineal entre la conversión a productos gaseosos y la dispersión del Ni. La conversión más elevada a productos gaseosos fue de 79 % y se obtuvo sobre el catalizador modificado con 3 % p/p de Mg(II). En estas condiciones, la conversión a productos líquidos fue la mínima obtenida (11%). Los rendimientos a H_2 , CO_2 y CO siguen el mismo comportamiento que la conversión de glicerol a productos gaseosos y el mayor rendimiento a H_2 obtenido fue de 4,8 moles de H_2 /mol de glicerol alimentado, el cual se alcanzó sobre el catalizador modificado con 3 % p/p Mg(II)^v [31].

Según Dieuzeide y colab, una temperatura de calcinación elevada del soporte favorece la formación de la espinela $MgAl_2O_4$ mejorando la actividad catalítica. Mientras que una temperatura de calcinación elevada para el catalizador favorece la formación de la espinela $NiAl_2O_4$, la cual disminuye la contribución del Ni metálico expuesto y por lo tanto la actividad catalítica. En cambio, con el catalizador calcinado a 500°C; la presencia NiO con débil interacción con el soporte podría explicar la producción elevada de H_2 obtenida^w [32].

El sistema Ni–Mg–Al fue estudiado a temperaturas más bajas, en el rango de temperaturas entre 450–650°C. Se evaluaron 3 tipos de catalizadores de Ni–Mg–Al con diferentes contenidos de Ni, Mg y Al. La mayor conversión y la máxima producción a H_2 se obtuvieron con el catalizador cuya composición fue NiO 24,1 % p/p, MgO 26,1 % p/p y Al_2O_3 49,8 % p/p a 650°C y para una relación molar vapor/carbono de 3. En estas condiciones la conversión del glicerol fue 88,0% y la producción de H_2 fue de 5,75 moles de H_2 / mol de glicerol alimentado (selectividad

^v *Condiciones de reacción:* presión: 1 atm, tiempo de contacto: 3,09 g cat h mol⁻¹, temperatura de reacción: 600 °C, relación molar agua:glicerol: 9:1, fracción molar de glicerol en la alimentación: 2%.

^w *Condiciones de reacción:* presión: 1atm, tiempo de contacto: 3,09 gcat h mol glicerol⁻¹ a 600°C; relación molar agua:glicerol: 9:1, fracción molar de glicerol en la alimentación: 2%, masa de catalizador: 45,5 mg diluido con un material inerte en relación 10:1, flujo total de alimentación mayor a 200 ml min⁻¹, carga metálica: 10%p/p, contenido de Mg: 3%p/p.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

a H₂ del 78,5%), siendo este último un valor muy cercano al valor correspondiente al equilibrio termodinámico (6,0 moles de H₂/mol de glicerol alimentado). Estos catalizadores no fueron activos para la conversión del glicerol a 450°C^x [6].

El sistema Ni-Cu-Al, no resultó ser muy activo a la producción de H₂ durante el reformado con vapor de glicerol a temperaturas inferiores a 500°C. Las selectividades iniciales a H₂ obtenidas fueron de 61,0% y 78,6% a 500 y 600°C respectivamente. Las conversiones iniciales correspondientes a estas temperaturas fueron 45,0% y 71,9%. Con el aumento de la temperatura a 650°C, la conversión del glicerol y la producción de H₂ aumentaron, la selectividad a H₂ alcanzó el 92,9% y la conversión del glicerol llegó hasta 90,9%. En estas condiciones la descomposición térmica del glicerol fue favorecida sobre el reformado con vapor.

En el rango de temperaturas entre 450°C y 650°C no se produjo sinterizado ni transformación de fase del catalizador. La desactivación del catalizador se produjo debido al bloqueo de los sitios activos por depósitos de carbono proveniente de reacciones laterales sobre la superficie del catalizador. A temperaturas superiores a 500°C, el catalizador tuvo capacidad suficiente para reformar el CH₄ produciendo H₂, y también favoreció la reacción de WGS para convertir CO en CO₂ produciendo H₂ adicional^y [34, 35].

Los estudios realizados por Nichele y colab., muestran que el sistema Ni/TiO₂ tiene muy baja actividad para la ruptura del enlace C–C y a la contribución de la reacción de water–gas shift. La conversión del glicerol obtenida a 500°C y 650°C fue menor que 10% y el rendimiento a hidrógeno no alcanzó el 5%. La fase anatasa del TiO₂ es estable solamente a temperaturas relativamente bajas, la temperatura elevada provoca el colapso de la estructura porosa del óxido y disminuye el área superficial específica de 70 m²/g a 4 m²/g. El soporte de TiO₂ favorece la oxidación (inactivación) de la fase activa debido a sus interacciones débiles con el Ni y la incorporación de los iones de Ni en la red de la anatasa del soporte, lo cual hace al Ni no disponible para la reacción. Sólo una fracción de las partículas de Ni níquel se reduce a níquel

^x *Condiciones de reacción:* presión: 1 atm, temperatura: 450–650°C, relaciones vapor/carbono: 3-7,5, velocidad de flujo de gas carrier: 300 ml min⁻¹.

^y *Condiciones de reacción:* relación molar glicerol:agua: 1:9, relación molar vapor/carbono: 3, velocidad de flujo de alimentación: 4 ml hr⁻¹, caudal de N₂ 3x10⁻³ m³ min⁻¹, masa de catalizador: 1,0 g, carga metálica: 29,2 p/p% de NiO, 31,1 p/p% de CuO y 39,7 p/p% Al₂O₃, catalizador preparado por co-precipitación.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

metálico, sin embargo esta fracción no es suficiente para catalizar la reacción de reformado^z [29].

Como ya se ha indicado, la adición de diferentes promotores alcalinos a los sistemas de Ni/ γ -Al₂O₃ previenen las reacciones de deshidratación. Este efecto fue investigado por Seung-hoon y colab., que estudiaron la reacción entre 600 y 800°C utilizando K, Ca, Sr como promotores. El agregado de 1% p/p de promotor a catalizadores Ni(15% p/p)/ γ -Al₂O₃ causó una leve disminución en la conversión del glicerol en comparación con el sistema Ni/ γ -Al₂O₃, pero se redujo la formación de coque y en consecuencia aumentó la estabilidad del sistema.

El catalizador promovido con estroncio, (Sr-Ni)/ γ -Al₂O₃, exhibió una estabilidad mayor a 100 horas sin deposición de carbono. Esto se debe a que el Sr aumenta la basicidad sobre la superficie del Ni/ γ -Al₂O₃ favoreciendo la adsorción del vapor y disminuyendo la adsorción del carbono. De esta manera se logró una conversión a glicerol del 93,60%, con una selectividad a H₂ de 64,79% y una producción de coque de 0,0006 gr coque/gr cat h. Resultados similares se lograron con K y Ca pero con producciones de coque mayores, 0,0081 y 0,0431 gr coque gr cat⁻¹ h⁻¹ respectivamente^{aa} [36].

Dieuzeide y colab., estudiaron la estabilidad del sistema Ni soportado sobre Mg-aluminato conteniendo diferentes cargas de Mg(II) (3, 5 y 10%p/p) durante el reformado con vapor de glicerol entre 500 y 600°C. Con el agregado de 3%p/p de Mg la dispersión del Ni aumenta de 1,5% a 2,75% y disminuye la velocidad de formación de coque de 0,24 mgC_{gcat}⁻¹s⁻¹ a 0,13 mgC_{gcat}⁻¹s⁻¹ (500°C y relación molar H₂O/glicerol entre 3,5 y 1).

^z *Condiciones de reacción:* presión atmosférica, temperatura: 500 y 650 °C, tiempo de reacción: 20 horas, masa de catalizador: 200 mg 35–45 mesh, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 10 %p/p, velocidad de alimentación de solución acuosa: 0,060 mL min⁻¹, caudal de He (gas carrier): 30 mL min⁻¹.

^{aa} *Condiciones de reacción:* concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada 36 % p/p, temperatura: 800 y 600°C, presión: 1 atm, tiempo de reacción: 24–100 horas, GHSV: 10000 h⁻¹.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

La estructura del carbón formado también se vio afectada por el tamaño de partícula de Ni y la presencia de Mg. El grado de grafitización se incrementó con la disminución del tamaño de partícula y el aumento en la carga de Mg^{bb}[37].

Catalizadores de Ni soportados sobre Al₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, SiO₂ y MgO fueron investigados por Zamzuri y colab, a 650°C. El orden creciente con respecto a la actividad catalítica global fue el siguiente: SiO₂ < MgO < ZrO₂ < La₂O₃ < Al₂O₃. Con el catalizador Ni/Al₂O₃ se obtuvo el mayor nivel de actividad y selectividad a H₂ (71,8%), lo cual puede ser atribuido al menor tamaño de partícula del catalizador en comparación con los otros soportes. Los catalizadores Ni/Al₂O₃ y Ni/La₂O₃, mostraron tener la capacidad suficiente de reformar el CH₄ producido durante el reformado de glicerol en H₂ y CO y de favorecer la reacción de wáter gas shift convirtiendo el CO en CO₂. Además de la dispersión, el área superficial y el tamaño de partícula, la basicidad del soporte es un factor importante en la actividad porque limita la deposición de carbón y mejora la estabilidad. El orden de basicidad creciente de los soportes estudiados es SiO₂ < MgO < La₂O₃, mientras que los soportes ZrO₂ y Al₂O₃ son ácidos. Este efecto se pudo observar sobre el sistema Ni/La₂O₃ con 68,3% de selectividad a H₂, teniendo la menor área superficial.^{cc} [38]. Goula y colab, compararon los catalizadores de Ni soportados sobre ZrO₂ y SiO₂ modificado con ZrO₂ durante el reformado de glicerol con vapor entre 400 y 750°C. El rendimiento a H₂ obtenido durante estos estudios aumentó desde 67% a 400°C a 70% a 750°C para el catalizador Ni/ZrO₂ y de 71% a 400°C a 84% a 750°C para el catalizador Ni/SiO₂-ZrO₂, destacando la habilidad superior del catalizador Ni/SiO₂-ZrO₂ para la producción de H₂^{dd} [39].

^{bb} *Condiciones de reacción:* Temperatura de reacción: 500 a 600°C, presión atmosférica, carga de Ni: 10% p/p, carga de Mg: 0, 3, 5 y 20 %p/p, relación molar H₂O/glicerol: 3,5:1 a 6:1, masa de catalizador: 440 mg, flujo total alimentado > 200 ml/min, GHSV: 0,95 min⁻¹.

^{cc} *Condiciones:* carga metálica: 10 %p/p, masa de catalizador: 300 mg diluido con SiC, temperatura de reacción: 650°C, presión atmosférica, relación molar agua:glicerol: 6:1, relación molar N₂:glicerol: 1:1,6; velocidad de flujo total en la alimentación: 100 ml/min, velocidad de flujo de alimentación líquida: 1,0 ml/min, tiempo de reacción: 5 horas.

^{dd} *Condiciones de reacción:* masa de catalizador: 200 mg, temperatura de reacción: 400-750°C, presión atmosférica, concentración de glicerol en la alimentación: 20 v/v%, velocidad de flujo de alimentación líquida: 0,12 ml/min, velocidad de flujo de He: 38 cm³/min.

*Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno***II.3 Estudios sobre la termodinámica del proceso**

Como se ha indicado, el reformado del glicerol con vapor para la producción de hidrógeno comprende un conjunto complejo de reacciones que involucran la producción de varios productos intermediarios que afectan la producción y pureza del hidrógeno. El rendimiento a hidrógeno depende de las variables operativas del proceso, temperatura de reacción, presión, relación molar vapor/carbono (S/C) y la relación molar de reactivos (agua+glicerol)/gas inerte (R/I).

El estudio termodinámico del proceso de reformado con vapor de glicerol permite analizar un conjunto de parámetros para maximizar la producción de hidrógeno y/o la conversión de glicerol, y por lo tanto, es esencial para la determinación de las condiciones que favorezcan la producción de hidrógeno, minimizar los productos indeseables y reducir la deposición de carbono [40, 41].

Sin embargo, la conversión y el rendimiento que pueden ser logrados experimentalmente también dependerán de la catálisis, la cinética de la reacción, el diseño del reactor, y otros parámetros relacionados.

De acuerdo a la literatura, el sistema puede describirse mediante el siguiente conjunto de reacciones RII.1 a RII.4 [41, 42]:

Reformado con vapor del glicerol



$$\Delta H_{298K} = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Descomposición del glicerol



$$\Delta H_{298K} = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción de Water-Gas Shift



$$\Delta H_{298K} = -47,17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reacción de metanación



Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

$$\Delta H_{298K} = -205,80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Definidas las cantidades iniciales de los componentes del sistema, la presión y la temperatura, el problema del cálculo del equilibrio se encuadra dentro del marco del Teorema de Duhem. Para realizar el cálculo del equilibrio pueden utilizarse dos métodos diferentes: (a) El método no estequiométrico, en el que se determina el estado de equilibrio encontrando el mínimo de la energía libre de Gibbs del sistema a una presión y temperatura dadas. En este cálculo no se establecen las "reacciones" en el sistema en el sentido tradicional de la ecuación estequiométrica, sino que se definen las sustancias presentes y sus cantidades iniciales, la presión y la temperatura, y se determina la composición final que minimiza la energía libre de Gibbs respetando el balance de materia de los elementos presentes, o (b) El método estequiométrico, en el que se establecen las reacciones involucradas y utilizando la constante de equilibrio K_a se resuelve un sistema de ecuaciones no lineales obteniendo los avances molares de las reacciones involucradas en función de la temperatura.

El análisis termodinámico del proceso de reformado con vapor del glicerol ha sido estudiado en detalle por diferentes grupos de investigación, en términos de los efectos de las principales variables operativas en los siguientes rangos de condiciones, temperatura entre 327-727°C, presiones entre 1-9 atm, relación molar vapor/carbono (S/C) entre 0-3 y R/I entre 1:8-3:8.

La formación de los productos (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 y C) es afectada por la variación de la temperatura, de la relación molar S/C, de la presión del sistema y por agregado de un gas inerte de la siguiente manera:

- *Formación de hidrógeno*

La producción de hidrógeno aumenta con el aumento de la temperatura y de la relación S/C y con la disminución de la presión. El máximo número de moles de H_2 por mol de glicerol obtenidos fue 6 para la relación S/C=3, presión atmosférica y 687°C, siendo el valor estequiométrico 7 moles de H_2 por mol de glicerol. Para temperaturas superiores la producción de H_2 disminuye y para relaciones S/C menores, el máximo en la producción de H_2 se desplaza a mayores temperaturas [43, 44].

*Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno**- Formación de metano*

El metano es un producto indeseable porque compite con la producción de H₂. Tanto el aumento en el contenido de agua como el aumento de la temperatura son favorables termodinámicamente para inhibir la formación CH₄, la cual queda inhibida para las relaciones S/C=3 y S/C=2 a temperaturas mayores de 650 °C.

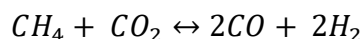
El aumento de la temperatura inhibe la formación de metano debido a que la reacción de metanación (RII.4) es exotérmica, y en consecuencia, con el aumento de la temperatura se favorece la reacción inversa a la metanación resultando en la disminución de la producción de CH₄ en el equilibrio. Por el contrario, el aumento en la presión favorece la formación de CH₄ [16, 6, 41- 43,45].

- Formación de monóxido y dióxido de carbono

Con el aumento en la temperatura y en la concentración de glicerol, la producción de monóxido de carbono aumenta. Esto se debe a que el aumento de temperatura favorece la reacción inversa de water-gas-shift, la cual conduce al incremento de la concentración de CO en los productos. Además, como se dijo previamente, también se ve favorecida la reacción inversa de la metanación la cual también contribuye a incremento de la producción de CO.

Durante la reacción de reformado, los moles de CO₂ aumentan con el incremento de la temperatura y alcanzan su valor máximo a los 577°C para una relación S/C=3, y luego disminuyen a temperaturas mayores. Para relaciones S/C<3 el máximo en la producción de CO₂ se desplaza a temperaturas menores. Este comportamiento puede ser atribuido a la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ (RII.5):

Reformado seco de metano



RII.5

$$\Delta H_{298K} = 247,28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La consideración de la formación de carbono en el modelo termodinámico afecta la composición del equilibrio. La producción de hidrógeno es mayor mientras que las producciones de metano, monóxido y dióxido de carbono disminuyen.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Las reacciones posibles de formación de carbón son las siguientes:



$$\Delta H_{298K} = -172,45 \text{ kJ/mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K} = 75 \text{ kJ/mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K} = -131,28 \text{ kJ/mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K} = -90,12 \text{ kJ/mol}^{-1}$$

Por encima de los 700°C no hay formación de carbono para todo el rango de relaciones S/C. Para los valores de S/C=3 y S/C=2, la formación de carbono esta inhibida termodinámicamente para todas las temperaturas, en general, una relación S/C cercana a 1,5 es suficiente para inhibir la formación de carbono. Mientras que con el aumento de la relación S/C desde 0,5 a 1, la formación de carbono disminuye significativamente [16, 43-45].

- *Agregado de gas inerte en la alimentación*

El número de moles de H₂ y CO₂ producidos disminuyen con el aumento de la relación (agua+glicerol)/gas inerte (R/I), mientras que el número de moles de metano aumenta. Del mismo modo, la conversión del vapor (la variación en la conversión del glicerol con R/I es despreciable) disminuye con el aumento de R/I. Por lo tanto, las relaciones R/I bajas favorecen el reformado con vapor de glicerol y la producción de H₂.

Esto puede ser explicado por el llamado efecto de dilución. Cuando se agrega gas inerte al sistema, la reacción RII.1 se desplaza hacia los reactivos. Entonces, cuando se agrega gas inerte al sistema en equilibrio a presión constante, las presiones parciales de los gases reactivos disminuyen (efecto de dilución) lo cual resulta en un desplazamiento del equilibrio hacia la dirección que conduce a mayor número de moles de gas [46].

Por lo tanto, a partir del estudio termodinámico se puede observar que las mejores condiciones para la producción de H₂ son exceso de agua, relaciones S/C mayores a 3, temperatura elevada,

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

mayor a 687°C y presión atmosférica. En estas condiciones se minimiza la producción de metano y se inhibe la formación de carbono.

II.4. Estudios sobre cinética y mecanismos de reacción

Con el objetivo de encontrar el modelo cinético para la reacción de reformado y la formación de H₂, CO₂, CO, y CH₄ se han investigado diferentes modelos cinéticos sobre la base de un amplio rango de condiciones.

Modelo Ley de Potencia

El modelo Ley de Potencia fue investigado por Yei Foo y colab, empleando catalizadores monometálicos de Co/γ-Al₂O₃ y Ni/γ-Al₂O₃ y un catalizador bimetalico de Co-Ni/γ-Al₂O₃, en el rango de temperaturas entre 500 y 550°C y presión atmosférica.

De acuerdo a los datos experimentales, la velocidad de consumo de glicerol aumenta con la presión parcial del glicerol y del vapor, en consecuencia, la velocidad de consumo del glicerol puede representarse con la siguiente expresión:

$$-r_{SRG} = kP_{glicerol}^{\alpha}P_{vapor}^{\beta} \quad \text{Ec II.1}$$

Donde $-r_{SRG}$ es la velocidad del reformado con vapor del glicerol, k es la constante de velocidad del reformado, $P_{glicerol}$ y P_{vapor} son las presiones parciales de los reactivos y α y β son los correspondientes órdenes de reacción. Las velocidades de formación de H₂, CO, CO₂ y CH₄ también pueden ajustarse con una expresión de ley de potencia similar:

$$r_i = kP_{glicerol}^{\alpha}P_{vapor}^{\beta} \quad \text{Ec II.2}$$

$$i = H_2, CO_2, CO \text{ o } CH_4$$

La variación de la constate de la velocidad con la temperatura se puede escribir de acuerdo a una expresión tipo Arrhenius [6]:

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

Ec II.3

Donde A es el factor pre-exponencial, Ea es la energía de activación, R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y T es la temperatura de reacción. Como resultado de la regresión no lineal de los datos de velocidad recogidos durante diferentes presiones parciales de reactivo y temperaturas de reacción se estimaron los parámetros cinéticos; k, A, EA, y los órdenes de reacción con respecto al glicerol (α) y con respecto al vapor (β) para las velocidades de consumo de glicerol y formación de H_2 , CO, CO_2 y CH_4 .

Para tres sistemas catalíticos estudiados, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la velocidad de consumo del glicerol implicó órdenes fraccionarios con respecto al glicerol y al vapor con una energía de activación de 67,20; 63,30 y 59,80 kJ mol^{-1} respectivamente (Tabla II.1) [20, 5, 47].

Producto principal	Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Co-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	α	β	α	β	α	β
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	0,08	0,39	0,48	0,34	0,25	0,36
H_2	0,10	0,32	0,34	0,27	0,25	0,27
CO_2	0,13	0,44	1,40	0,41	0,28	0,40
CO	0,16	-0,18	0,74	-0,39	0,31	-0,07
CH_4	0,10	0,66	0,88	0,34	0,60	0,39

Tabla II.1 Órdenes de reacción con respecto al glicerol (α) y al vapor (β).

Todas las especies tienen los valores de α positivos y fraccionarios, lo cual indica que los productos H_2 , CO_2 , CO y CH_4 se generan en forma directa a partir del glicerol durante la reacción. Las velocidades de producción de H_2 , CO_2 , CO, y CH_4 también mostraron órdenes positivos y fraccionarios con respecto al vapor (β), con excepción del CO el cual exhibió un orden de reacción negativo con respecto al vapor. Esto es indicativo de la adsorción competitiva del vapor sobre el mismo sitio que el CO, especialmente cuando se usa presión parcial de vapor relativamente alta, o con la ocurrencia de la reacción de water-gas-shift para producir CO_2 , siendo esta reacción la ruta principal de consumo de CO [20, 5, 47].

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Los valores de las energías de activación para H_2 , CO y CO_2 fueron estimadas entre 60-74 kJ mol^{-1} , lo cual sugiere similitud en la etapa controlante de la velocidad para estas especies. Estos valores son comparables con la energía de activación de la reacción de reformado, ya que estas especies fueron los productos primarios en las reacciones principales del reformado con vapor. El ajuste de los datos experimentales con el modelo fue muy bueno con un coeficiente de regresión $R^2 \geq 0,99$ [20, 47].

Adhikari y colab., también usaron un modelo de ley de potencia para ajustar los datos experimentales. Sin embargo, la expresión del modelo utilizado no incluyó la concentración del agua, asumiendo que la dependencia con el agua es cero. La expresión del modelo tiene la siguiente forma:

$$r_i = kC_g^\alpha \quad \text{Ec II.4}$$

Donde C_g representa la concentración del glicerol. Los datos experimentales de velocidad fueron obtenidos a 600 y 650°C sobre un catalizador de Ni/CeO_2 . En estas condiciones la energía de activación estimada, E_a fue 103,4 kJ mol^{-1} y el orden de reacción con respecto al glicerol fue 0,233. La desviación media entre los datos experimentales y los valores que predice el modelo fue del 6%^{ee} [48].

El mismo modelo y tipo de expresión de la velocidad fue utilizada para ajustar los datos experimentales a mayores temperaturas (600-700°C) sobre catalizadores de Ni/CeO_2 y Ni/CeO_2-ZrO_2 . Los valores de la energía de activación E_a y el orden de reacción para la reacción de reformado fueron 43,4 kJ mol^{-1} y 0,3 respectivamente^{ff} [26].

El modelo de la ley de potencia con orden de reacción 1,0 con respecto al glicerol provee un buen ajuste de las medidas de velocidad en el rango de temperaturas de 400 a 600°C, sobre catalizadores de $Ni-Mg-Al$. Las energías de activación obtenidas fueron 131,6; 74,6 y 37,8 kJ mol^{-1} para los sistemas catalíticos 45,1%p/p NiO -24,1%p/p MgO -30,8%p/p Al_2O_3 ; 34,4% p/p

^{ee} *Condiciones de reacción:* los datos cinéticos fueron obtenidos a 600 y 650°C, las velocidades de flujo de alimentación estuvieron en el rango de 0,25 a 0,35 mL min^{-1} .

^{ff} *Condiciones de reacción:* las velocidades de flujo de alimentación usadas fueron 0,5 ml min^{-1} -3,25 ml min^{-1} , los datos de velocidad intrínseca fueron colectados a 600°C, 650°C y 700°C.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

NiO-18,5%p/p MgO-47,1%p/p Al₂O₃ y 24,1%p/p NiO-26,1%p/p MgO-49,8%p/p Al₂O₃, respectivamente. Esta aproximación ha sido ampliamente utilizada para comparar sistemas complejos de reformado tales como el reformado de metanol y etanol en fase gaseosa [6].

Modelo Langmuir-Hinshelwood

La adsorción del glicerol y el vapor sobre el catalizador puede producirse sobre sitios similares o cada uno se puede adsorber sobre centros superficiales distintos. El mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood de sitio único*, asume que tanto el glicerol como el vapor se adsorben ya sea molecularmente o disociativamente sobre sitios idénticos, mientras que el mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood de sitio doble* asume que el glicerol y el vapor se adsorben preferencialmente sobre dos sitios diferentes disponibles sobre la superficie del catalizador.

La presencia de sitios ácidos y básicos de Brönsted sobre la superficie de un catalizador de Ni-Co/ γ -Al₂O₃, condujo a la posibilidad de la adsorción molecular y la adsorción disociativa del glicerol sobre el soporte γ -Al₂O₃.

De esta manera, se derivaron los modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood para ambos tipos de adsorción (molecular y disociativa) del glicerol y del vapor en sitio único y en sitio doble.

Estos modelos dieron ajustes muy buenos con los datos experimentales, con valores altos de R^2 (>0,98). Pero tanto la discriminación estadística como la evaluación termodinámica de los parámetros cinéticos estimados sugirieron que la representación más adecuada del mecanismo cinético, para el rango de condiciones estudiadas, involucra la adsorción molecular del glicerol y el vapor sobre dos sitios diferentes, con reacción superficial como la etapa controlante de la velocidad. Este mecanismo es consistente con la presencia simultánea de los sitios ácidos de Brönsted y los sitios básicos sobre el catalizador.

La expresión de la velocidad que representa este modelo cinético es la siguiente:

$$r_i = \frac{kP_G P_W}{(1+K_G P_G)(1+K_W P_W)} \quad \text{Ec. II.5}$$

Donde K_G y K_W son las constantes de adsorción del glicerol y del vapor respectivamente, y P_G y P_W , son las presiones parciales del glicerol y del vapor respectivamente.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

La energía de activación asociada fue de $69,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ y fue prácticamente la misma que provee el análisis de la ley de potencia [47].

Debido a la restricción estérica y el requerimiento geométrico para la adsorción en el sitio, es posible que uno de los reactivos quede en la fase del fluido mientras el otro es adsorbido. Entonces, fueron consideradas dos formas del mecanismo de **Eley-Rideal**, el mecanismo de adsorción molecular del glicerol con el vapor en la fase gaseosa y el mecanismo de adsorción molecular del vapor con el glicerol en la fase gaseosa. Estos modelos no produjeron buenos ajustes para los datos de velocidad.

Por lo tanto, se puede decir que el reformado con vapor del glicerol en fase gaseosa sobre un catalizador bimetalico procede vía un mecanismo de sitio doble involucrando la adsorción molecular de ambos reactivos^{gg hh} [5, 47].

El grupo de Simonetti y colab. [8], realizó el estudio cinético del reformado con vapor del glicerol para la producción de gas de síntesis sobre catalizadores de Pt y Pt-Re soportados sobre carbono. Las medidas cinéticas fueron conducidas a temperaturas entre 225°C y 275°C y a diferentes presiones parciales de glicerol, agua, e H_2 . La presión parcial de H_2 se varió entre 0,075 y 0,24 bar, y la presión parcial del agua se varió de 0,13 a 0,72 bar para una presión parcial del glicerol de 0,06 bar. La presión total se mantuvo igual a la presión atmosférica. Se variaron las relaciones molares Pt-Re entre 1:1 y 10:1 como así también la carga metálica tanto de Pt entre 5-10 % p/p. En todos los casos se mantuvo la dispersión metálica en 0,29.

La energía de activación estimada E_A para los catalizadores es de 60 a 90 kJ mol^{-1} . El orden de reacción encontrado con respecto a la presión parcial del glicerol fue aproximadamente 0,2 para el catalizador de Pt-Re, y cercano a 0,1 para el catalizador de Pt.

^{gg} Condiciones de reacción: temperatura de reacción: $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$, presión: 1 atm, concentración de la solución acuosa de glicerol: 30, 35, 40, 50 y 60%p/p, relación molar vapor/glicerol: 11,9; 9,5; 7,8; 5,1 y 3,4, relación vapor/carbono: 3,98; 3,17; 2,60; 1,70; y 1,14; GHSV: $5,0 \times 10^4 \text{ mL gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

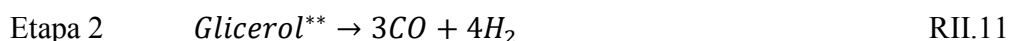
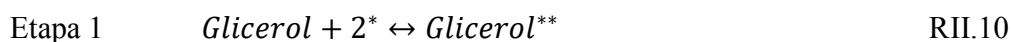
^{hh} Condiciones de reacción: masa de catalizador: 0,25 gr, catalizador: 15%p/p Co/ Al_2O_3 , presión atmosférica, temperatura de reacción: $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$, concentración de la solución acuosa de glicerol alimentada: 30% p/p - 60%p/p correspondiente a una relación vapor-carbono: 1,1 a 4,0; (GHSV: $5,0 \times 10^4 \text{ mL gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Mientras, que el orden de reacción con respecto al H_2 fue cero para todos los catalizadores, y el orden con respecto al agua fue cercano a 0 para todos los sistemas y 0,1 para catalizador Pt:Re 1:1.

A temperaturas inferiores a $300^\circ C$, el bloqueo de los sitios superficiales debido al CO fuertemente adsorbido fue la causa de la actividad baja de los catalizadores de Pt/C. La adición de Re al catalizador Pt/C debilita la fuerza del enlace Pt-CO y en consecuencia aumenta la velocidad de reacción a bajas temperaturas, permitiendo al catalizador operar en condiciones que conducen a presiones parciales de CO altas, esto es, a elevadas conversiones de reactivos. Con el objetivo de describir cuantitativamente los efectos del CO sobre la velocidad de conversión del glicerol sobre catalizadores de Pt y Pt-Re, Simonetti y colab., propusieron un mecanismo de reacción simplificado. La primera etapa del mecanismo (RII.10) involucra la adsorción del glicerol sobre dos sitios vacantes. La segunda etapa del proceso involucra una serie de reacciones que conducen a la formación de CO y H_2 . Se asumió que la primera de estas reacciones es la escisión superficial irreversible del enlace C-C, y en consecuencia todas las etapas siguientes a esta reacción irreversible son cinéticamente insignificantes (RII.11).

Las etapas del mecanismo propuesto se detallan a continuación:



Donde * es un sitio vacante y $Glicerol^{**}$ representa al glicerol adsorbido.

Si bien la superficie del catalizador está cubierta por las especies adsorbidas de CO, glicerol, H y OH, asumieron que el CO y el glicerol son las especies superficiales dominantes y por lo tanto el balance de sitios contiene únicamente CO adsorbido, glicerol adsorbido y sitios vacantes. A partir de este esquema de reacción simplificado se obtuvo la siguiente expresión de la velocidad:

$$r_i = k_2 \sigma P_G \theta_*^2 \quad \text{Ec. II.6}$$

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

$$\theta_* = \frac{-(1+K_{CO}P_{CO}) + \sqrt{(1+K_{CO}P_{CO})^2 + 8\sigma P_G}}{4\sigma P_G},$$

$$\sigma = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de la etapa 2, K_{CO} es la constante del equilibrio de adsorción del CO, σ es una agrupación de las constantes de velocidad directa (k_1) e inversa (k_{-1}) de la etapa 1 con la constante de velocidad de la etapa 2 (k_2) y P_{CO} y P_G son las presiones parciales de CO y del glicerol, respectivamenteⁱⁱ [8].

En concordancia con los estudios cinéticos anteriores el orden de reacción con respecto al glicerol fue positivo y fraccionario.

II.5 Desactivación catalítica

Durante el proceso de reformado de glicerol con vapor de agua para la producción de hidrógeno, el catalizador está sometido a condiciones de operación como temperatura y presión parcial de vapor de agua elevadas. En estas condiciones, la estabilidad del catalizador es un aspecto muy importante, ya que tienen lugar distintos mecanismos de desactivación del mismo.

Los mecanismos de desactivación más importantes son la deposición de carbono y formación de coque que bloquea los centros catalíticamente activos y los poros del soporte, y el sinterizado que produce la coalescencia de las partículas metálicas y la agregación del soporte. En ambos casos se produce la pérdida de las propiedades estructurales del catalizador (área superficial y volumen de poro) [26, 47, 49-51].

Además de estos mecanismos existen otras formas de desactivación como la oxidación de la fase metálica, la reacción de la misma con el soporte formando compuestos difícilmente

ⁱⁱ Condiciones de reacción: GHSV: $2 \times 10^4 - 1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ calculado usando la velocidad de flujo total volumétrico de gas (en condiciones estándar), masa de catalizador: 90–760 mg mezclado con SiO_2 . La velocidad de producción de CO fue medida a 275°C y con presiones parciales de 0,06 bar de glicerol, 0,72 bar de vapor y 0,22 bar para H_2

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

reducibles [50], y el envenenamiento de los centros metálicos por venenos presentes en la alimentación, como puede ser el azufre.

Estos mecanismos de desactivación van a depender, además de las condiciones de operación, de las características del catalizador y de la materia prima.

II.5.1 Desactivación por formación de coque

La molécula de glicerol no es térmicamente estable y se puede descomponer. Por lo tanto, es necesaria la previa determinación de la extensión del fenómeno de pirolisis, el cual puede afectar negativamente la resistencia del catalizador. Según el trabajo de Chiodo y colab, el glicerol se descompone significativamente a elevadas temperaturas (650-800°C) con una conversión cercana a 65%, dando lugar a la formación de una serie de productos como CO (>50%), CO₂ (1%), olefinas (etileno y propileno aproximadamente 25%), CH₄ (≈13%) y H₂ (≈10%). La conversión a productos líquidos es del 30% y el análisis de los mismos reveló la presencia de varios compuestos insaturados tales como acetona, acetaldehído, etanol, propanol, ácido acético y 2,3-dihidroxiopropanal [52]

Por lo tanto, a elevadas temperaturas la composición real de la corriente de reacción que alcanza la superficie del catalizador depende estrictamente del grado de descomposición del glicerol y entonces, las consideraciones catalíticas deberían estar hechas teniendo en cuenta la habilidad del metal para activar los enlaces C–O (típicos en los compuestos oxigenados), C–C y C=C. La reacción es afectada por la formación de coque promovida principalmente por la presencia de olefinas formadas a partir de la descomposición térmica del glicerol [6, 50, 52].

Los catalizadores de Rh son eficientes en la activación del enlace C=C y además son más resistentes que los catalizadores de Ni hacia la formación de coque. El Rh es un metal muy activo en las reacciones de hidrogenación que, en el caso de la remoción de los compuestos insaturados de la superficie del catalizador, es una propiedad fundamental para disminuir la formación de coque.

En estos niveles térmicos la velocidad de formación de coque sobre el catalizador Rh/ γ -Al₂O₃ fue aproximadamente de 2,2 mg C gcat⁻¹ h⁻¹, mientras que en los catalizadores de Ni/ γ -Al₂O₃,

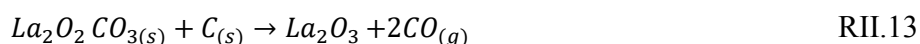
Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Ni/MgO y Ni/CeO₂, la velocidad de formación de coque oscila entre 4 y 6 mg C gcat⁻¹ h⁻¹, independientemente del soporte utilizado.

A 450°C, la velocidad de formación de coque sobre el catalizador de Rh fue 1,9 mg C gcat⁻¹ h⁻¹, mientras que la mayor velocidad de formación de coque fue observada a 650°C (4,2 mg C gcat⁻¹ h⁻¹)^{jj} [52].

Los depósitos de carbono también pueden formarse a partir de la reacción de disociación del CH₄ [30]. Debido a que la descomposición del glicerol a CH₄ es altamente favorable durante el proceso de reformado, el catalizador debe tener capacidad suficiente para reformar el metano producido en H₂ y CO, y favorecer la reacción de water gas shift para convertir el CO en CO₂ [6, 4].

El agregado de La₂O₃ al soporte en los sistemas Ni/SiO₂ disminuyó la formación de carbono, debido al hecho de que parte del CO₂ generado durante la reacción es absorbido por el La₂O₃, formando un oxicarbonato, La₂O₂CO₃ (RII.12). Así, las especies de carbono formadas sobre los sitios de Ni pueden ser removidas por las especies de oxígeno que se originan a partir del carbonato (RII.13). Este tipo carbonato se forma preferencialmente sobre catalizadores que tienen las especies La₂NiO₄^{kk} [14]:



El CeO₂ se comporta como un reservorio de oxígeno, suministrando oxígeno a la superficie a través de un proceso de migración, mientras que bajo un ambiente menos reductor es probable el proceso opuesto, donde el oxígeno de la red es repuesto por el oxígeno que proviene de la

^{jj} Condiciones de reacción: composición de la corriente de alimentación: 23,08 vol% de N₂, 69,23 vol% de H₂O y 7,69 vol% de C₃H₈O₃, temperatura: 800°C, GHSV: 30000 h⁻¹, relación S/C:3, catalizadores: 5%Rh/γ-Al₂O₃, 30%Ni/γ-Al₂O₃, 21%Ni/MgO y 30%Ni/CeO₂

^{kk} Condiciones de reacción: temperatura de reacción: 600°C, relación molar agua/glicerol: 3:1, velocidad de flujo de alimentación: 2,5 mL h⁻¹, masa de catalizador: 150 mg, tiempo de reacción: 5 y 10 horas, catalizadores: 10% Ni/SiO₂ y 10%Ni/La₂O₃-SiO₂ con cargas de 10, 30 y 50%p/p de La₂O₃.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

fase gaseosa. La incorporación de ZrO_2 , en una cierta proporción, crea una distorsión de la red que incrementa la movilidad del oxígeno en el óxido.

A medida que la temperatura de reacción aumenta entre 450°C y 650°C la contribución de la descomposición térmica del glicerol es mayor que la de la reacción de reformado. Mientras que a temperaturas más bajas ($<450^\circ\text{C}$) la descomposición térmica del glicerol es despreciable. Con el catalizador Ni-Mg-Al (24,1%p/p de NiO, 26,1%p/p de MgO y 49,8%p/p de Al_2O_3), la producción de H_2 fue 0,06; 0,90 y 1,23 %vol a 450, 550 y 650°C respectivamente, mientras que la producción de CO, CO_2 y CH_4 es nula por debajo de los 450°C (CO_2 y CH_4 despreciable por debajo de 550°C) [6].

En estas condiciones los precursores de coque no provienen de la descomposición térmica del glicerol sino que se producen a partir de reacciones de deshidratación y deshidrogenación, donde el soporte juega un rol fundamental en el proceso de desactivación.

Las reacciones de deshidratación del glicerol sobre los soportes oxídicos también conducen a la desactivación catalítica por formación de especies de hidrocarburos insaturados que forman depósitos de carbono sobre la superficie metálica [4, 7].

En particular, el Pt es especialmente activo y selectivo en la ruptura preferencial del enlace C-C en oposición al enlace C-O, sin embargo el sistema Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se desactiva rápidamente entre $225\text{-}345^\circ\text{C}$, debido a la naturaleza ácida del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual promueve las reacciones de deshidratación del glicerol sobre los sitios ácidos, conduciendo a la formación de especies de olefinas y posteriormente a la deposición de coque sobre los sitios superficiales de Pt [7, 53].

El mismo mecanismo procede en el sistema Co-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el cual el agregado de Ni y Co al soporte aumenta la concentración y la acidez de los sitios ácidos [49]. La mayor cantidad de coque formado sobre el catalizador de Ni/ TiO_2 (33 mg carbono/100 mg catalizador) en comparación a los sistemas Ni/MgO y Ni/ CeO_2 también fue atribuida a la mayor acidez del soporte TiO_2 [25].

Por el contrario, este tipo de reacciones de deshidratación no son promovidas sobre los catalizadores soportados sobre CeO_2 ^{II} [4].

^{II} *Condiciones de reacción:* catalizadores de Ir, Co, y Ni soportados sobre CeO_2 , masa de catalizador 200 mg; tamaño de partícula: 40–60 mesh; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{He}=2/18/80$ vol%; $\text{GHSV}=11000$ ml $\text{gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$, temperatura 400°C .

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Los catalizadores tipo óxidos mixtos de Ni–Mg–Al, tienen una fuerte capacidad para romper los enlaces C-C y O-H, lo cual conduce a la formación de CO e H₂, y para remover el CO adsorbido por la reacción de WGS produciendo CO₂ e H₂ [6].

Existe una correlación entre la basicidad del soporte y la formación de carbono. Esto se debe a que la presencia de aditivos o promotores básicos sobre la alúmina favorecen la adsorción del H₂O y también la movilidad de los iones OH sobre la superficie del catalizador, facilitando la gasificación del carbono y por lo tanto disminuyendo la cantidad de carbono formado sobre la superficie del catalizador. Este es el caso de los catalizadores de Ni/γ-Al₂O₃ modificados con Mg (II) y elementos alcalinotérreos (K, Ca y Sr) [31, 36]. La presencia de sitios básicos fuertes en el MgO promueven las reacciones de deshidrogenación [25, 53] y la adición de elementos alcalinotérreos mejora la resistencia a la formación de carbono porque previenen las reacciones de deshidratación^{mm} [36].

Los compuestos formados con un peso molecular menor que el glicerol provienen de reacciones de deshidratación, mientras que los compuestos de peso molecular mayores vienen de reacciones de condensación.

Por lo tanto, la producción selectiva de H₂ a partir del reformado de glicerol requiere un catalizador eficiente que promueva las reacciones de reformado a partir de la ruptura del enlace C-C seguida de la reacción de water–gas shift e inhiba las reacciones de formación de alcanos que se producen a partir de la ruptura de los enlaces C-O seguida por la hidrogenación y formación de depósitos de carbono.

II.5.2 Desactivación por sinterizado de la fase metálica

La desactivación de los catalizadores inducida térmicamente genera la pérdida de la actividad catalítica como consecuencia de; (i) la pérdida del área superficial catalítica debido al crecimiento de los cristalitos de la fase activa, (ii) la pérdida del área del soporte y del área

^{mm} Condiciones de reacción: temperatura: 800 y 600°C, presión: 1 atm, tiempo de reacción: 24–100 horas, GHSV: 10000 h⁻¹.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

superficial catalítica debido al colapso de los poros, y /o (iii) las transformaciones químicas de las fases catalíticas a fases no catalíticas.

Los primeros dos procesos están referidos típicamente a la “sinterización”, y es el proceso más importante que tiene lugar durante la desactivación térmica en catálisis heterogénea [54]. La sinterización describe un proceso donde las partículas pequeñas crecen en tamaño. La fuerza impulsora del sinterizado es la minimización de la energía superficial, la cual es menor para las partículas más grandes que para las más pequeñas. Entonces, las partículas más pequeñas son termodinámicamente inestables y tienden a reorganizarse para formar partículas más grandes, lo cual resulta en una disminución de la energía libre superficial y en una pérdida del área superficial activa [55].

Los procesos de sinterizado frecuentemente ocurren a elevadas temperaturas ($>500^{\circ}\text{C}$) y son generalmente acelerados por la presencia de vapor de agua [54], por esta razón la sinterización es un mecanismo de desactivación importante que sufren los catalizadores usados en el proceso de reformado con vapor [55].

Existen dos mecanismos principales de crecimiento del cristalito metálico; la migración de los cristales y la migración atómica. El primero involucra la migración de los cristales metálicos a través del área del soporte, dando lugar a la colisión entre los mismos y a la coalescencia. El segundo; en cambio, involucra el desprendimiento de los átomos metálicos a partir de los cristales, la migración posterior de estos átomos sobre el área del soporte y por último, la captura de estos por cristales más grandes. Este último mecanismo también es llamado “*Ostwald ripening*” [54, 55].

Estos mecanismos pueden ocurrir en forma simultánea y pueden acoplarse el uno con el otro a través de una serie de procesos fisicoquímicos más complejos, dependiendo de las condiciones de reacción. En general, los procesos de sinterización son cinéticamente lentos, a temperaturas de reacción moderadas, e irreversibles o muy difícil de revertir [54].

- Factores que afectan el crecimiento de la partícula metálica

La comprensión del mecanismo de sinterización es crucial para predecir la extensión de este mecanismo y para poder diseñar catalizadores que sean más resistentes al sinterizado, aumentando así su tiempo de vida.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Los principales factores que afectan las velocidades de sinterización son la temperatura, la atmósfera que rodea al catalizador, el tipo de metal, la dispersión metálica, los promotores y las impurezas, y el área superficial del soporte, textura y porosidad.

La atmósfera y la temperatura son los factores más importantes, la velocidad de sinterizado aumenta exponencialmente con la temperatura y la presencia de vapor también favorece la velocidad de sinterizado de los metales soportados. En atmósferas reductoras, la estabilidad del cristal metálico generalmente decrece con la disminución de la temperatura de fusión del metal: $Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag$, aunque este orden puede ser afectado relativamente por las interacciones fuertes entre el metal y el soporte. En atmósferas oxidantes, la estabilidad del cristalito metálico depende de la volatilidad de los óxidos metálicos y la fuerza de interacción entre el soporte y el óxido metálico. Para metales nobles, la estabilidad metálica en aire disminuye en el siguiente orden $Rh > Pt > Ir > Ru$. Los promotores o las impurezas afectan la sinterización por aumento o disminución de la movilidad del átomo metálico sobre el soporte. De manera similar, los defectos superficiales del soporte o poros impiden la migración superficial de las partículas metálicas, especialmente microporos y mesoporos con diámetros de poros similares a tamaño del cristalito metálico [54].

La sinterización también es más rápida cuando el tamaño de las partículas metálicas es menor, mientras que las interacciones fuertes entre el metal y el soporte previenen el sinterizado de las mismas [53].

En los catalizadores de $Ni/\alpha-Al_2O_3$ aproximadamente por encima de $700^\circ C$ la velocidad de sinterizado está dominada por el mecanismo de migración atómica. Estos catalizadores son ampliamente utilizados en los procesos de reformado con vapor para la producción de gas de síntesis a escala industrial donde están sometidos a condiciones de reacción severas durante la operación del reformado (elevada temperatura y presión de vapor). La adición de los metales nobles Ir y Rh a los catalizadores metálicos de Ni soportados sobre $\alpha-Al_2O_3$ tiene un efecto positivo en atenuar el sinterizado de las partículas de Ni durante el proceso por medio de la formación de aleaciones de Ni–Rh y Ni–Ir. Las partículas de aleación son formadas por la migración y difusión de las especies de Ni dentro de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de las partículas metálicas de Ir o Rh. La segregación de las especies de Ni a partir de la aleación metálica estable es menos favorable en comparación con las partículas de Ni puro.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Como consecuencia, los catalizadores de Ni-Rh/ α -Al₂O₃ y Ni-Ir/ α -Al₂O₃ mantienen un área superficial metálica más grande y una actividad catalítica más elevada durante la operación del reformado con vapor del metano con respecto a los catalizadores monometálicos puros.

Por el otro lado, la formación de aleaciones Ni-Ru es energéticamente menos favorable y por lo tanto el hecho de mezclar Ni y Ru no resulta en el mismo efecto atenuante como en los sistemas Ni-Rh y Ni-Ir, y como consecuencia, en los catalizadores de Ni promovidos con Ru la mayoría de las partículas consisten en Ru y Ni puro.

La migración de las especies de Ni se estabilizarían en la superficie de las partículas de Ru mientras que la migración de las especies de Ru se difunden fácilmente dentro de las partículas de Ni. En consecuencia esto conduce a un área superficial más baja del Ru obtenida por una cobertura parcial de las partículas de Ru por la fase Ni. Por lo tanto, la combinación de Ru y Ni conduce a una menor actividad en el sistema Ni-Ru/Al₂O₃ comparada con el catalizador puro Ru/Al₂O₃ [56].

En los sistemas Rh/ γ -Al₂O₃ durante el reformado con vapor de glicerol se observó que a 650°C la distribución de tamaño de las partículas de Rh no cambia significativamente, mientras que a 800°C la presencia de partículas de Rh más grandes de 15 nm revelaron la ocurrencia de un sinterizado metálico severo [52].

En sistemas Pt/MgO, estudiados en atmósfera oxidante a 800°C, se observó la formación de un compuesto del tipo Mg₂PtO₄ sobre la superficie del MgO, el cual actúa como un ancla para el Pt sobre el soporte, inhibiendo el sinterizado del Pt en condiciones oxidantes. Por el contrario, el mismo tratamiento causó un fuerte deterioro del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ [57].

- Sinterizado de los soportes catalíticos.

Es necesario, tener en cuenta que la estructura del soporte también cambia bajo condiciones de reacción pudiendo ocurrir el sinterizado del mismo al producirse cambios bajo las condiciones de operación a las que están expuestos.

El vapor acelera el sinterizado del soporte por medio de la formación de grupos hidroxilos superficiales móviles que luego son volatilizados a elevadas temperaturas. Teniendo en cuenta la elevada relación agua/hidrocarburo empleada en las reacciones de reformado de

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

hidrocarburos con vapor de agua, un requisito importante del catalizador es su estabilidad frente a presiones parciales de agua elevadas.

Los soportes oxídicos monofásicos sinterizan por uno o más de los siguientes procesos: difusión superficial, difusión de estado sólido, evaporación/condensación de los átomos o moléculas volátiles, difusión en el límite de grano y transformación de fases [54].

En el caso de la alúmina se producen transformaciones de fase que dan lugar a cambios estructurales importantes. La fase alúmina más estable es la α -Al₂O₃ (2-10 m²g⁻¹). Cuando se utiliza γ -Al₂O₃ (150-300 m²g⁻¹) como soporte, el proceso de transformación de fase de la γ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃ produce la pérdida de área superficial. En este caso la sinterización puede ser muy importante y provocar la coalescencia de las partículas del metal [58].

En atmósferas oxidantes, la alúmina y la sílice son los soportes térmicamente más estables; en atmósferas reductoras, los carbonos son los soportes térmicamente más estables.

Los aditivos y las impurezas afectan las propiedades térmicas de los soportes porque ocupan los sitios de defecto o forman nuevas fases. Los metales alcalinos, por ejemplo, aceleran el sinterizado; mientras que los óxidos de Ca, Ni, Ba, y La forman fases espinela con la alúmina que son térmicamente estables.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno**II.6 Objetivos y alcances del trabajo de tesis.**

Argentina promulgó en 2006 la ley nacional N° 26.123 sobre "Régimen para el desarrollo de la tecnología, producción, uso y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía". Esto demandaría al país la generación de conocimiento y la formación de recursos humanos que permitan en el futuro el desarrollo de tecnología propia. Argentina además es un país de fuerte carácter agrícola-forestal por lo que el aprovechamiento de la biomasa puede generar un desarrollo industrial estratégico. Si a esto le sumamos que nuestro país tiene disponibilidad de glicerol a partir del biodiesel a bajo costo, es claro que resulta interesante estudiar la obtención de hidrógeno a partir del glicerol.

En este capítulo se han resumido las principales contribuciones científicas dirigidas al reformado con vapor de glicerol. A pesar de los avances alcanzados, aún no se ha logrado un nivel de conocimiento que permita la aplicación tecnológica industrial, lo que indica la necesidad de avanzar en esta temática.

Mientras el reformado con vapor del metano o etanol tiene muchos años de desarrollo de catalizadores comerciales y reactores industriales, el reformado con vapor de glicerol comenzó a ser estudiado por unos pocos grupos de investigación del mundo desde el año 2007, casi en coincidencia con el inicio de este trabajo de tesis en 2009.

En ese contexto, esta tesis ha planteado como objetivo general desarrollar catalizadores metálicos soportados que permitan obtener, de forma sustentable, hidrógeno y/o gas de síntesis a partir del glicerol.

Como objetivos específicos fueron planteados:

- ✓ Establecer las posibles vías de reacción principal y reacciones laterales, determinar los productos de reacción, fundamentalmente para el rango de temperaturas de reacción entre 350 y 500°C.
- ✓ Estudiar el efecto del soporte (SiO_2 , Al_2O_3 modificadas, C) sobre la actividad, selectividad y estabilidad
- ✓ Diseñar y preparar, empleando diferentes métodos, catalizadores metálicos basados en Ni y Pt. Estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la selectividad a hidrógeno.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- ✓ Determinar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados, empleando diferentes técnicas de caracterización tales como DRX, TEM, XPS, Raman, etc.
- ✓ Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales preparados en la reacción de reformado en fase vapor del glicerol y correlacionarlos con las propiedades fisicoquímicas.
- ✓ Analizar los principales mecanismos de desactivación presentes durante la reacción.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

Referencias bibliográficas

- [1] Hydrogen production by glycerol steam reforming over CeZrCo fluorite type oxides. Araque M., Martínez L. M., Vargas J. C., Roger A. C. *Catalysis Today* 176 (2011) 352-356.
- [2] Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. Hirai T., Ikenaga N., Miyake T., and Suzuki T. *Energy & Fuels* 19 (2005) 1761-1762.
- [3] Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. *Catalysis Today* 129 (2007) 355-364.
- [4] Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. Zhang B., Tang X., Li y., Xu Y., Shen W. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2367-2373
- [5] H₂-rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming. Cheng C. K., Foo S. Y., Adesina A. A. *Catalysis Communications* 12 (2010) 292-298.
- [6] Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor. Wanga C., Dou B., Chen H., Song Y., Xu Y., Dua X., Luo T., Tan C. *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 133-142.
- [7] Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. Soares R. R., Simonetti D. A., and Dumesic J. A. DOI: 10.1002/anie.200600212.
- [8] Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. Simonetti D. A., Kunkes E. L., Dumesic J. A. *Journal of Catalysis* 247 (2007) 298-306.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- [9] An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. Kunkes E. L., Soares R. R., Simonetti D. A., Dumesic J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 693–698
- [10] Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. Doukkali M. E., Iriondo A., Arias P. L., Cambra J. F., Gandarias I., Barrio V. L. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8298-8309
- [11] Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. Sanchez E. A., Comelli R. A. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8650 - 8655
- [12] Effect of the active metals on the selective H₂ production in glycerol steam reforming. Araque M., Martínez L. M., Vargas J. C., Centeno M. A., Roger A. C. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 556-566
- [13] Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts. De Rezende S. M., Franchini C. A., Dieuzeide M. L., Duarte de Farias A. M., Amadeo N., Fraga M. A. *Chemical Engineering Journal* 272 (2015) 108-118.
- [14] Elucidation of the roles of Re in steam reforming of glycerol over Pt–Re/C catalysts. Wei Z., Karim A. M., Li Y., King D. L., Wang Y.. *Journal of Catalysis* 322 (2015) 49–59.
- [16] Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. Dave C. D., Pant K. K. *Renewable Energy* 36 (2011) 3195-3202
- [17] Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina. Iriondo A., Barrio V. L., Cambra J. F., Arias P. L., Guemez M. B., Sanchez-Sanchez M. C., Navarro R. M., Fierro J. L. G. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11622-11633

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- [18] Glycerol-reforming kinetics using a Pt/C catalyst. Sutar P. N., Vaidya P. D., Rodrigues A. E. DOI: 10.1002/ceat.201000055.
- [19] Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. Sánchez E. A., D'Angelo M. A., Comelli R. A. *International Journal of hydrogen energy* 35 (2010) 5902 – 5907
- [20] Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst. Cheng C. K., Foo S. Y., Adesina A. A. *Catalysis Today* 178 (2011) 25– 33
- [21] Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. Iriondo A., Barrio V. L., CambraJ. F., Arias P. L., Guemez M. B., Navarro R. M., Sánchez-Sánchez M. C., Fierro J. L. G. *Topics in Catalysis* DOI 10.1007/s11244-008-9060-9.
- [22] Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium. Cui Y., Galvita V., Rihko-Struckmann L., Lorenz H., Sundmacher K. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 29–37
- [23] Glycerol conversion into H₂ by steam reforming over Ni and PtNi catalysts supported on MgO modified γ -Al₂O₃. Iriondo A., Güemez M. B., Barrio V. L., Cambra J. F., Arias P. L., Sánchez-Sánchez M. C., Navarro R. M., Fierro J. L. G. *Studies in Surface science and Catalysis* 175 (2010) 449-452.
- [24] Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A. *Renewable Energy* 33 (2008) 1097–1100
- [25] Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. Adhikari S., Fernando S. D., Filip To S. D., Bricka R. M., Steele P. H., and Haryanto A. *Energy & Fuels* 22 (2008) 1220-1226.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

[26] Effect of Ce/Zr ratio in CeZr-CoRh catalysts on the hydrogen production by glycerol steam reforming. Martinez L. M, Araque M., Vargas J. C., Roger A. C. *Applied Catalysis B: Environmental* 132– 133 (2013) 499– 510

[27] Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria– zirconia supported catalysts: Review. Nahar G., Dupont V. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 77–796

[28] Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. Iriundo A., Cambra J. F., Güemez M. B., Barrio V. L., Requies J., Sánchez-Sánchez M. C, Navarro R. M. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7084 –7093

[29] Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts. Nichele V., Signoretto M., Menegazzo F., Gallo A., Dal Santo V., Cruciani G., Cerrato G. *Applied Catalysis B: Environmental* 111– 112 (2012) 225– 232

[30] Ni supported on La₂O₃–SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. Thyssen V. V., Maia T. A., Assaf E. M. *Fuel* 105 (2013) 358–363

[31] Glycerol steam reforming over Ni/g-Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. Dieuzeide M. L., Jobbagy M., Amadeo N. *Catalysis Today* 213 (2013) 50– 57

[32] Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/g-Al₂O₃ catalysts. Effect of calcination temperatures. Dieuzeide M. L., Iannibelli V., Jobbagy M., Amadeo N.. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14926 - 14930

[33] Influence of the acid-base properties over NiSn/MgO-Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. Bobadilla L. F., Penkova a., Romero-Sarria F., Centeno M. A., Odriozola J. A. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 5704-5712.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- [34] Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. Dou B., Wang C., Song Y., Chen H., Xu Y. *Energy Conversion and Management* 78 (2014) 253–259
- [35] Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg catalysts. Wang C., Dou B., Chen H., Song Y., Xu Y., Du X., Zhang L., Luo T., Tan C.. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3562-3571.
- [36] Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts. Seung-hoon K., Jae-sun J., Eun-hyeok Y., Kwan-Young L., Ju M. D. *Catalysis Today* 228 (2014) 145–151
- [37] Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts. Dieuzeide M. L., Laborde M., Amadeo N., Cannilla C., Bonura G., Frusteri F. *International Journal of Hydrogen Energy* 41-(2016) 157-166.
- [38] Hydrogen production from catalytic steam reforming of glycerol over various supported nickel catalysts. Zamzuri N. H., Mat R., Amin N. A. S., Talebian-Kiakalaieh A. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 9087-9098.
- [39] Hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction over Ni/ZrO₂ and Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. Goula M. A., Siakavelas G., Papageridis K. N., Charisiou N. D., Kousi K., Kondarides D. *21 World Hydrogen Energy Conference 2016. Zaragoza, España. 13-16 de Junio, 2016.*
- [40] Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges. Dou B., Song Y., Wang C., Chen H., Xu Y. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 950–960.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- [41] A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glicerol. Adhikari S., Fernando S., Gwaltney S. R., Filip To S. D: F, Bricka R. M., Steele P. H., Haryanto A. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2875 – 2880.
- [42] Thermodynamic analysis of glycerol steam reforming. Dieuzeide M. L., Amadeo N. *Chemical Engineering & Technology* DOI: 10.1002/ceat.200900260
- [43] A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. Adhikari S, Fernando S., and Haryanto A. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2306-2310.
- [44] Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. Wang X., Li M., Wang M., Wang H., Li S., Wang S., Ma X. *Fuel* 88 (2009) 2148–2153.
- [45] Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. Wang X., Wang N., Li M., Li S., Wang S., Ma X.. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10252-10256.
- [46] A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental. Chen H., Ding Y., Cong N. T., Dou B., Dupont V., Ghadiri M., Williams P. T. *Renewable Energy* 36 (2011) 779-788.
- [47] Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. Cheng C. K., Foo S. Y., and Adesina A. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 10804-10817.
- [48] Kinetics and reactor modeling of hydrogen production from glycerol via steam reforming process over Ni/CeO₂ catalysts. Adhikari, S.; Fernando, S. D.; Haryanto, A. *Chemical Engineering Technology* 32 (2009) 541-547.

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

- [49] Carbon deposition on bimetallic Co–Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of glycerol. Cheng C. K., Foo S. Y., Adesina A. A. *Catalysis Today* 164 (2011) 268–274
- [50] Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. Sanchez E. A., Comelli R. A. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14740-14746
- [51] Nickel catalysts supported over TiO₂, SiO₂ and ZrO₂ for the steam reforming of glycerol. Rossetti I., Gallo A., Dal Santo V., Bianchi C. L., Nichele V., Signoretto M., Finocchio E., Ramis G., Di Michele A. DOI: 10.1002/cctc.201200481
- [52] Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Frusteri F. *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 1–7
- [53] Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. de Lima S. M., da Silva A. M., da Costa L. O. O, Graham U. M., Jacobs G., Davis B. H., Mattos L. B., Noronha F. B. *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268–281.
- [54] Mechanisms of catalyst deactivation. Bartholomew C. H. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60
- [55] Sintering of nickel steam reforming catalysts: Effective mass diffusion constant for Ni-OH at nickel surfaces. Sehested J., Larsen N. W., Falsig H., Hinnemann B. *Catalysis Today* 228 (2014) 22–31
- [56] Improving the sintering resistance of Ni/Al₂O₃ steam-reforming catalysts by promotion with noble metals. Morales-Cano F., Lundegaard L. F., Tiruvalam R. R., Falsig H., Skov Skjøth-Rasmussen M. *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 117–125

Reformado con vapor de glicerol para producir hidrógeno

[57] Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO. Tanabe T., Nagai Y., Dohmae K., Sobukawa H., Shinjoh H. *Journal of Catalysis* 257 (2008) 117–124

[58] Deactivation studies over NiO/g-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas. Zhang Y., Xiong G., Sheng S., Yang W. *Catalysis Today* 63 (2000) 517–522

CAPÍTULO III



Experimental

III. Contenido del capítulo

En este capítulo se describe en primer lugar, las técnicas de evaluación catalítica, las cuales incluyen los equipos experimentales y las condiciones operativas utilizadas. Posteriormente se detallan las técnicas de caracterización empleadas, con una descripción de las mismas y una breve fundamentación sobre su utilidad: difracción de rayos X (DRX), isothermas de adsorción de N₂ (BET), punto de cero carga (PZC), determinación de propiedades ácido-base por descomposición de isopropanol (IPA), determinación de área metálica por quimisorción de hidrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), técnicas termogravimétricas (TPO/TGA), espectroscopia Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

III.1 Técnicas de evaluación catalítica.

III.1.1 Equipo experimental

Los ensayos catalíticos de los diferentes materiales preparados fueron realizados en un reactor tubular continuo de lecho fijo operado a presión atmosférica. El equipo experimental completo (Figura III.1) consta fundamentalmente de tres secciones: la primera corresponde a la medición y control de gases y reactivos líquidos, la segunda está constituida por un evaporador y el reactor propiamente dicho, ambos con su sistema de control y la tercera corresponde al sistema de detección y análisis de productos de reacción.

El control de la alimentación de los gases se realiza con caudalímetros másicos (Bürkert Instruments) previamente calibrados por el fabricante. Las líneas de acero inoxidable permiten el ingreso de los diferentes gases: Ar, N₂, H₂.

La solución acuosa de glicerol se alimenta al evaporador empleando una bomba HPLC (Waters 590) provista con dos pistones de zafiro. El evaporador se encuentra relleno con esferas de vidrio de 2 mm de diámetro, y opera a 175°C. La corriente de vapor (agua-glicerol) obtenida se mezcla con una corriente de N₂ que luego ingresa al reactor donde se encuentra el lecho catalítico. Las líneas de entrada del reactor se encuentran calefaccionadas a fin de evitar, principalmente, la condensación del glicerol. El reactor consiste en un tubo de cuarzo de 8 mm de diámetro interno, con una reducción en su

sección que permite situar el lecho de catalizador y ubicar la termocupla que permite medir la temperatura en el lecho catalítico.

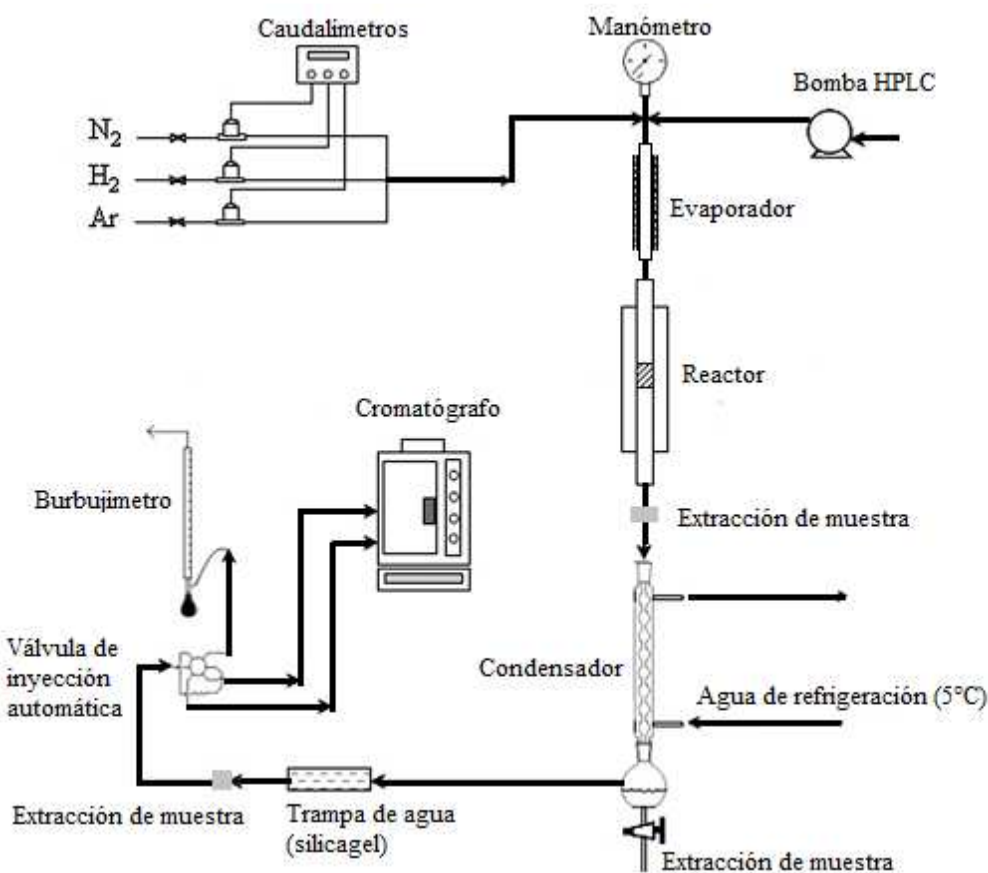


Figura III.1 Equipo experimental utilizado para la evaluación catalítica.

El reactor está calefaccionado por un horno eléctrico provisto de un controlador de temperatura TD-100P (Dhacel Instrumentos). Para la medición de la temperatura de reacción, se utilizó una termocupla tipo K (Termoquar) en el interior del reactor y dentro de una vaina de cuarzo, conectada a un lector digital de temperatura. El flujo que sale del reactor pasa por un condensador (a $5^\circ C$ o menor temperatura si fuere necesario dado que el criostato opera con una mezcla agua-etilenglicol) que permite luego en el separador poder disponer de los productos gaseosos y los productos líquidos. Posteriormente, la corriente gaseosa pasa a través de un lecho de silicagel, y luego pasa por un medidor de caudal y finalmente al cromatógrafo gaseoso (Shimadzu GC-8A) equipado con un detector de conductividad térmica para su análisis y cuantificación. La inyección de estos productos gaseosos en el cromatógrafo se puede realizar de forma automática mediante una válvula de seis vías marca Valco o de forma manual tomando muestra con jeringa.

Los productos líquidos colectados fueron identificados en un cromatógrafo CG/MS Shimadzu GCMS-QP5050A.

III.1.2 Determinación de condiciones experimentales para la reacción de reformado con vapor de glicerol

III.1.2.1 Limitaciones difusionales al transporte de materia

Con respecto a las condiciones operativas utilizadas en los ensayos de reacción, el flujo total de alimentación al reactor (glicerina + agua + nitrógeno) y el tamaño de partícula de catalizador fueron definidos de modo de minimizar las resistencias difusionales en la transferencia de materia intrapastilla (difusión en medios porosos) e interpastilla (difusión por película). Las posibles limitaciones difusionales en la transferencia de materia en el sistema poroso son fácilmente verificables a través de la determinación de la velocidad reacción global en función del tamaño de pastilla [1].

Si el módulo de Thiele es grande, debido a una alta velocidad de reacción o bajo coeficiente de difusión, indicaría que el proceso será controlado por la difusión interna (el transporte de masa es más lento que la reacción química).

Si el módulo de Thiele es chico, debido a una baja velocidad de reacción o alto coeficiente de difusión, indicaría que el proceso será controlado por la reacción química (el transporte de masa es más rápido que la reacción química). En este último caso son despreciables las resistencias a la transferencia de masa.

El factor de efectividad es el coeficiente que mide la influencia de estos efectos, este factor depende del módulo de Thiele (máxima velocidad de reacción con respecto a la máxima velocidad de difusión), quien depende sólo de la longitud característica de la pastilla si se mantienen fijas un conjunto de condiciones operativas.

Es así que disminuyendo el tamaño de la pastilla catalítica, a partir del momento en que la conversión permanece invariable, las condiciones corresponden a control exclusivamente químico [$D/d_p > 10$ y $L/d_p > 50$, donde D es el diámetro del reactor, L es la longitud del lecho catalítico y d_p es el diámetro de la partícula de catalizador] [2].

En la Tabla III.1 se muestra los resultados obtenidos para la conversión de glicerol en función del tamaño de partícula del catalizador Pt/CeZr α , para el rango comprendido entre 100-300 μm (0.1-0.3 mm). La velocidad espacial (WHSV) fue calculada como la

relación entre el flujo másico total alimentado y la masa de catalizador empleada, y se mantuvo constante en el valor de 52 h^{-1} para las experiencias que se muestran en la Tabla III.1.

Diámetro de pastilla	Masa de catalizador (mg)	Conversión de Glicerol (%)
125-149 μm (100-120 mesh)	250	53
149-210 μm (70-100 mesh)	250	50
210-297 μm (50-70 mesh)	250	44

Tabla III.1 Actividad catalítica en la reacción de reformado de glicerol en función del tamaño de partícula. Condiciones operativas: 10 p/p% glicerol (relación molar S/C=15), WHSV=52 h^{-1} , 450°C.

A partir de estos resultados se puede comprobar la ausencia de control difusional en el interior de la pastilla de catalizador cuando el tamaño de pastilla es menor a 210 μm .

La transferencia de materia externa encuentra la mayor resistencia en la película que rodea al sólido. La verificación de la existencia de control difusional, se puede realizar utilizando dos metodologías: (i) variaciones del número de Reynolds manteniendo constante el tiempo de contacto τ , definido como la relación entre la masa de catalizador y el flujo másico total alimentado; (ii) variación del caudal másico, manteniendo constantes las condiciones de composición y temperatura.

En el caso de la metodología (i), si la conversión resulta constante, es aceptable considerar que no hay efectos difusionales por película. Para la metodología (ii), si el reactor se comporta como diferencial, se acepta la inexistencia de control difusional por película si se obtienen los puntos de conversión en función del tiempo de contacto alineados en una recta que pasa por el origen.

En este trabajo se utilizó la metodología (i), obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla III.2. En la tabla, el flujo total indica el flujo de gas inerte (N_2) más el flujo de vapor (glicerol + agua) que ingresa al reactor.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la resistencia a la difusión en película exterior puede ser despreciada para los flujos de alimentación total superiores a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Masa de catalizador (mg)	Caudal bomba (cm ³ /min)	Flujo total (cm ³ /min)	WHSV (h ⁻¹)	τ (min)	Conv de glicerol (%)
150	0,10	167	65	0,9	75
180	0,13	201	65	0,9	84
200	0,15	225	65	0,9	85
245	0,20	283	65	0,9	84

Tabla III.2 Actividad catalítica de Pt/SiO₂ en la reacción de reformado de glicerol en función del número de Reynolds. Condiciones operativas: 10 p/p% glicerol (relación molar S/C= 15), WHSV~ 65 h⁻¹ y 450°C.

III.1.2.2 Reacción en fase homogénea

Con el objetivo de descartar la ocurrencia de posibles reacciones en fase homogénea entre el glicerol y el agua, así como también la descomposición térmica del glicerol en las condiciones de reacción empleadas, se realizaron ensayos sin la presencia de catalizador. Estos ensayos fueron realizados para el rango de temperaturas comprendido entre 450-650°C utilizando una solución acuosa de glicerol de 30% p/p.

Se utilizó el equipo experimental descrito anteriormente, en el cual se alimentaron en forma simultánea la solución de glicerol y el N₂ con un caudal total mayor a 200 cm³/min. En la zona correspondiente a lecho catalítico se colocaron esferas de sílice como material inerte.

Luego de 2 horas en cada condición, se analizaron tanto la fase gaseosa como la fase líquida a la salida del reactor. Los resultados obtenidos a 450°C indicaron que la descomposición térmica del glicerol fue inferior al 5% molar. Los principales productos obtenidos en fase líquida fueron acetol, 2-oxopropanal y acetaldehído. Con el aumento de la temperatura a 650°C, se produjo un incremento de la descomposición térmica del glicerol hasta un 30% molar. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que los efectos de la descomposición térmica del glicerol son despreciables a temperaturas $\leq 450^\circ\text{C}$.

III.1.2.3 Determinación de las condiciones de reacción.

Las condiciones operativas como temperatura de reacción, tiempo de contacto, concentración del reactivo, caudal de inerte, etc. que se utilizaron para diferentes catalizadores serán explicitadas en sus correspondientes capítulos (Capítulos IV a VI).

III.1.3 Análisis cromatográfico

III.1.3.1 Análisis cromatográfico de los productos gaseosos

El análisis y cuantificación de los productos gaseosos de la reacción fueron realizados por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica. El cromatógrafo está provisto de una columna Hayesep D 100 de 10 m de longitud y un diámetro de 1/8". Para la calibración de la columna y la determinación de los factores de respuesta se utilizaron gases puros (N_2 , H_2 , Aire) y mezclas patrones certificadas provistas por AGA La Plata.

Las mezclas patrones utilizadas fueron:

Mezcla H_2/CO : relación molar 2.

Mezcla $CO_2/O_2/N_2$: 10% de CO_2 , 20% de O_2 y 70 % de N_2 .

Mezcla CH_4/N_2 : 1 % de CH_4 y 99% de N_2 .

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Gas	Tiempo de elución (min)	Factor de Respuesta
H_2	11.3	$1.87 \cdot 10^{-13}$
N_2	14.2	$3.08 \cdot 10^{-12}$
O_2	14.7	$2.31 \cdot 10^{-12}$
CO	15.2	$3.02 \cdot 10^{-12}$
CH_4	24.9	$3.70 \cdot 10^{-13}$
CO_2	36.4	$8.06 \cdot 10^{-13}$

III.1.3.2 Análisis cromatográfico de los productos líquidos

La cuantificación de los productos líquidos se realizó mediante cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo CG/MS Shimadzu GCMS-QP5050A equipado con un detector de ionización de llama (FID) y empleando una columna capilar 19091S-001 HP PONA 50m, 0,2mm, 0,5µm. Para la identificación de los productos de reacción se llevó a cabo la inyección de los compuestos puros. Para la cuantificación de los productos de reacción en fase líquida se calcularon en principio los factores de respuesta de cada uno de los compuestos puros. Para ello no se realizó una curva de calibración, sino que se emplearon factores de respuesta teóricos basados en la respuesta experimental del detector de ionización a la llama sobre cada compuesto puro, teniendo en cuenta que todos ellos son derivados de la familia del carbono. Para el cálculo de los factores de respuesta de los productos cuantificados por cromatografía gaseosa con detector FID, se utilizó el método de cálculo propuesto por Scanlon y Willis [3]. Este método se aplica a detectores de ionización de llama y se basa en el número efectivo de carbonos que posee una molécula de hidrocarburos. Este número efectivo de carbonos desvía del número real de acuerdo a los átomos a los que están unidos los carbonos de una molécula. A continuación, se muestra la tabla para el cálculo del número efectivo de carbonos (NEC) para una molécula. Este método permite calcular factores de respuesta sin necesidad de establecer curvas de calibración para cada compuesto en mezclas líquidas complejas.

Átomo	Tipo	NEC (Número Efectivo de Carbono)
C	Alifático	1.00
C	Olefínico	0.95
C	Acetilénico	1.30
C	Carbonilo	0.00
O	Éter	-1.00
O	Alcohol 1 ^{rio}	-0.60
O	Alcohol 2 ^{rio}	-0.75
O	Alcohol 3 ^{rio} y Ésteres	-0.25

Luego el factor de respuesta relativo a un compuesto se calcula como:

$$f_i = (\text{NEC}_{\text{patrón}}) * (\text{PM}_i) / (\text{NEC}_i) * (\text{PM}_{\text{patrón}})$$

Molécula	NEC	PM (g/mol)	f _i
Metanol	0.40	32	0.91
Etanol	1.40	46	0.38
Acetona	3.00	58	0.22
1-Propanol	2.40	60	0.29
2-Propanol	2.40	60	0.29
Acetol	2.40	74	0.35
Etilenglicol	0.80	62	0.88
Propilenglicol	1.65	76	0.53
Glicerol (patrón)	1.05	92	1.00

III.1.4 Cálculos de conversión y selectividad

La conversión y la selectividad del glicerol a los diferentes productos de reacción fueron calculadas en base a las siguientes reacciones principales siguientes:

Reformado del glicerol con vapor de agua



Descomposición del glicerol:



Reacción de Water-Gas Shift



La conversión a productos gaseosos (H₂, CO, CO₂ y CH₄) es indicada como X_G% y fue calculada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$X_G \% = \frac{\sum F_{Ci}}{3 * \sum F_{GLI}} * 100 \quad \text{Ec. III.1}$$

Donde F_{Ci} es el flujo molar de productos gaseosos que contienen carbón (CO, CO₂ y CH₄) y F_{GLI} es el flujo molar de glicerol en la alimentación.

La conversión del glicerol a productos líquidos es indicada como $X_L\%$ y fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_L \% = X_T \% - X_G \% = \left(\frac{F_{GLI}^e - F_{GLI}^s}{F_{GLI}^e} - \frac{\sum F_{Ci}}{3 * \sum F_{GLI}} \right) * 100 \quad \text{Ec. III.2}$$

La selectividad a productos gaseosos, es indicada como S_i , y la misma fue calculada de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{F_{Ci}}{\sum F_{Ci}} * 100 \quad i=CO, CO_2 \text{ y } CH_4 \quad \text{Ec. III.3}$$

La selectividad a H₂ fue calculada como:

$$S_i = \frac{F_{H_2}}{\sum F_{Ci}} * \frac{3}{7} * 100 \quad \text{Ec. III.4}$$

Donde F_{H_2} es el flujo molar de hidrógeno.

Y el rendimiento a H₂ fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación

$$RH_2 \% = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producidos}}{\text{moles de glicerol alimentados}} \times \frac{100}{7} \quad \text{Ec. III.5}$$

Donde 7 es el máximo número de moles de H₂ que se pueden obtener por mol de glicerol.

III.2 Técnicas de caracterización

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para poder determinar las características fisicoquímicas tanto de los soportes como de los catalizadores. A continuación se detallan el uso y los fundamentos de cada una de ellas.

III.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más potente y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$) de magnitud muy similar al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente de unos \AA). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de forma “suave” lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva.

Para los experimentos de difracción de rayos-X, éstos generalmente se producen bombardeando un blanco metálico, generalmente Mo o Cu con electrones que provienen de un filamento incandescente y son acelerados por un campo eléctrico muy fuerte 30-40 Kv. El haz de electrones ioniza electrones de la capa K (1s) de los átomos metálicos y los rayos-X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L (2p) o M (3p). Esto da lugar a las líneas de emisión características, $K\alpha$ y $K\beta$, que corresponden a las relajaciones, $L \rightarrow K$: $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ y $M \rightarrow K$: $K\beta_1$ y $K\beta_2$; respectivamente.

Al aumentar el número atómico, la energía de los rayos-X característicos aumenta siendo 1.542 \AA (8.04 keV) la $K\alpha$ del Cu y 0.711 \AA (17.44 keV) la $K\alpha$ del Mo.

Se puede seleccionar un haz monocromático, es decir con solo una longitud de onda, de la salida del tubo de rayos-X, mediante el uso de monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática que es uno de los elementos principales de un experimento de difracción de rayos-X.

En los difractómetros, los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir sobre la muestra. El barrido se realiza sincronizadamente entre θ - 2θ , es decir mientras la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2θ . De esta forma en todo momento se mantiene la geometría θ - 2θ y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

Al impactar un haz de rayos X sobre un grupo de átomos que constituyen un plano cristalográfico, el mismo es dispersado en dos direcciones con propiedades especiales. Las direcciones corresponden, a la continuación del haz en la dirección original y a la reflexión del haz por el plano sobre el cual están los átomos. En ambos casos la distancia

entre el frente de onda incidente y un átomo, y el nuevo frente de onda es la misma para todos los átomos localizados sobre el plano. La transmisión a través del plano llevada a cabo por los átomos es entonces, equivalente a la reflexión por el plano. Si se mide la intensidad del haz que ha sido difractado, la ley de Bragg permite obtener valores de distancias interplanares de la red cristalina: $n\lambda = 2d \sin\theta$

Donde: n es un número entero y es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos y 2θ es el ángulo formado entre el haz incidente y el haz reflejado.

Las experiencias de rayos X presentados en este trabajo de tesis se llevaron a cabo en un difractómetro de polvo marca Philips modelo 1140, empleando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) y operando con un voltaje de 40 kV y la intensidad de corriente de 20 mA. Los difractogramas fueron registrados para un rango de ángulo de reflexión entre 5° y 80° [4].

III.2.2 Determinación de la superficie específica de los soportes (BET).

La superficie de los sólidos utilizados como soportes es responsable o al menos condiciona muchas de las propiedades determinantes de los catalizadores heterogéneos. Los átomos que se encuentran en la superficie no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, siendo en definitiva esta descompensación, la responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar una especie distinta. En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros según su tamaño. Si son mayores de 50 nm se los denomina macroporos, si su diámetro está comprendido entre 3 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 3 nm se denominan microporos.

En el caso de que el poro sea lo suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida al adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como

condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos, y está adecuadamente descrita por la ecuación de Kelvin, que en el caso de los poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln(P/P_0) = 2V\gamma/RTr \cos(\varphi)$$

donde V y γ son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y φ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por lo tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción. La forma de la isoterma nos puede dar alguna indicación del tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La idea central del método BET consiste en determinar el área superficial de un sólido, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas [5].

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0}$$

n : es la cantidad de gas adsorbida en equilibrio con la presión p .

n_m : es la cantidad de gas adsorbida por una monocapa.

p_0 : es la presión de vapor del adsorbato en el estado condensado a la temperatura de adsorción.

C : es una constante que relaciona el calor de adsorción en la primera capa y el calor de condensación del adsorbato. Esta constante determina en parte la forma de la isoterma.

Esta ecuación permite obtener una relación lineal entre $p/n(p_0-p)$ y p/p_0 . La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método BET está restringido a valores de p/p_0 entre 0,05-0,30.

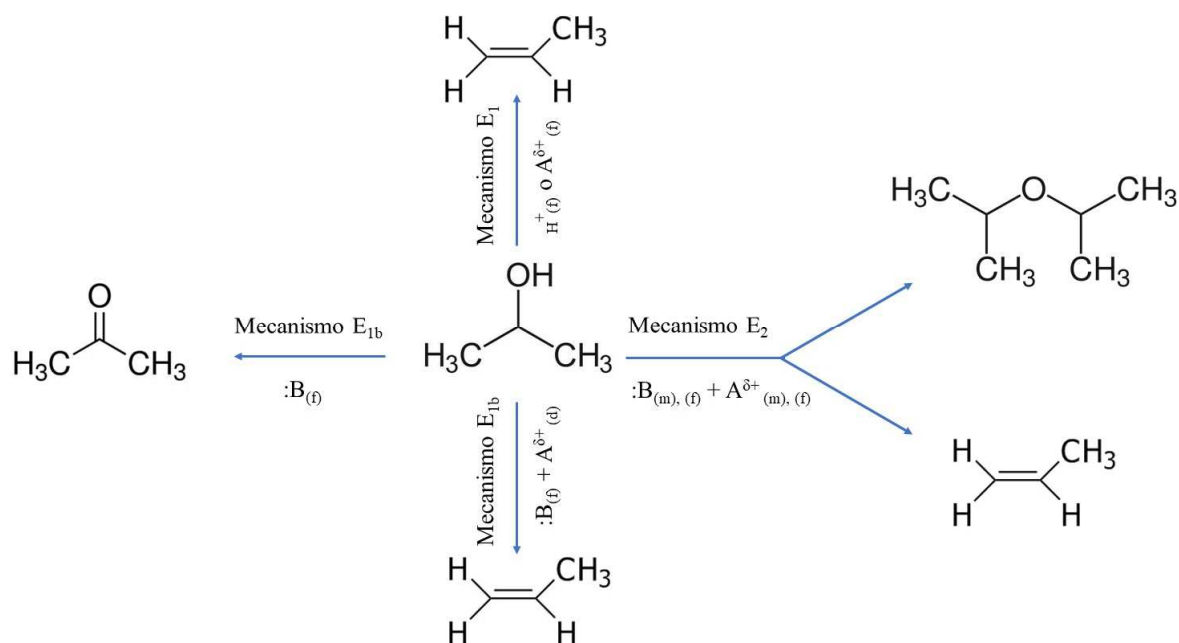
A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones hechas para derivar a esta ecuación, el área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

Los resultados de área superficial BET presentados en este trabajo de tesis fue medida usando un equipo de adsorción de Nitrógeno Micromeritics Accursorb 2100E, a -196°C sobre 200 mg de muestra previamente desgasificada a 200°C bajo una atmósfera de alto vacío durante 2 horas.

III.2.3 Reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA).

Existe una gran variedad de métodos de caracterización de sitios ácidos y básicos presentes sobre la superficie de un sólido. A grandes rasgos pueden ser clasificados en métodos de titulación, métodos espectroscópicos y métodos que utilizan reacciones sondas. Los dos primeros son considerados determinaciones directas de las propiedades ácido-base, mientras que una reacción test se considera una determinación indirecta. En este último caso, se han empleado frecuentemente como reacciones modelos las descomposiciones de t-butanol, metilbutinol y 2-propanol. La descomposición de estos alcoholes involucra reacciones de eliminación (deshidratación y deshidrogenación) que se llevan a cabo a través de tres mecanismos distintos: mecanismo E_1 , mecanismo E_{1b} y mecanismo E_2 [6,7].

En particular, la descomposición del isopropanol es frecuentemente utilizada para investigar las propiedades ácido-base de materiales sólidos, obteniendo como productos principales propeno y acetona. Si se modifican las propiedades ácido-base superficial, se modifica la selectividad hacia uno y otro producto, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos. El Esquema II.1 resume los distintos mecanismos involucrados en la descomposición del 2-propanol, indicándose las propiedades ácido-base superficiales requeridas para cada caso.



Esquema II.1. Mecanismos de reacción para la descomposición del IPA sobre soportes ácidos o básicos. $:\text{B}$ indica sitio básico; d, m, f indican débil, medio y fuerte respectivamente. $\text{A}^{\delta+}$ sitio ácido de Lewis.

Así el propeno, puede ser obtenido a través de cualquiera de los tres mecanismos que permiten obtener olefinas. El mecanismo E_1 involucra sitios ácidos fuertes de Brönsted (H^+) o de Lewis (A). Por otro lado, el mecanismo E_{1b} requiere sitios básicos y sitios ácidos débiles de Lewis, los que actúan concertadamente. Por último, el mecanismo de deshidratación E_2 involucra pares de sitios ácido-base de fuerzas similares. Por este mecanismo se produce además di-isopropil-éter por condensación seguida de deshidratación. La deshidrogenación de isopropanol a acetona, se produce a través de un mecanismo E_{1b} que involucra sitios básicos y sitios ácidos débiles.

Este test de descomposición del alcohol isopropílico se ha realizado a los soportes utilizados en el presente estudio. La reacción fue ensayada en un reactor de flujo continuo de lecho fijo entre 150 y 300°C, a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno. La alimentación consiste de 4,5% de isopropanol en helio, con un flujo de $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando una columna de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W, empleando detector de conductividad térmica.

III.2.4 Quimisorción de H₂.

La quimisorción de moléculas sonda (H₂, CO, O₂) es una técnica simple que brinda información muy valiosa para la caracterización de metales. Involucra la medida de la cantidad de gas requerido para formar una monocapa adsorbida sobre la superficie metálica. El gas es selectivamente quimisorbido sobre la superficie del metal, a diferencia del método BET para la medida de área superficial, donde el gas es débilmente adsorbido sobre toda la superficie del catalizador. De esta manera la quimisorción puede usarse para medir la dispersión, que es la relación entre los átomos metálicos superficiales y la cantidad total de átomos metálicos que posee la muestra. Estos átomos superficiales pueden calcularse a partir del número de sitios de adsorción, que se cuantifican usando quimisorción.

El éxito del método de quimisorción depende del conocimiento de la estequiometría de adsorción de los gases sobre metales. La estequiometría de adsorción se determina directamente por medida de la adsorción sobre un metal puro no soportado con área superficial conocida. Es comúnmente observado que la relación adsorbato-metal es cercana a la unidad para catalizadores en los cuales el tamaño de partícula es de 1 nm o menores, en cuyo caso todos los átomos metálicos están en la superficie. Para algunos metales la estequiometría de adsorción para H₂ y CO excede la unidad, por ejemplo, para clusters muy pequeños, debido a la adsorción múltiple sobre átomos metálicos de baja coordinación, tal como el caso de H₂ sobre Rh [8].

En este trabajo se estudió la adsorción de H₂ como molécula sonda. El H₂ se adsorbe selectivamente a temperatura ambiente sobre metales de transición (disociativamente en el caso del H₂).

Las medidas de quimisorción requieren que la superficie del catalizador se encuentre libre de gases adsorbidos. Esto se logra generalmente por reducción del metal en hidrógeno y luego evacuación de la muestra, a niveles térmicos suficientes como para que se produzca la desorción del hidrógeno. Finalmente, la muestra es expuesta al gas a quimisorber y se mide la cantidad retenida por la superficie metálica.

El método utilizado en este trabajo de tesis es el de quimisorción dinámica por el método de pulsos. Las medidas se realizan cuantificando el número de pulsos requeridos para alcanzar un plateau. El ensayo comienza con la reducción de la muestra y posterior barrido con gas inerte (Ar o He). Se inyectan pulsos de H₂, mientras se analiza la

composición de salida del reactor por un detector de conductividad térmica. La inyección de pulsos finaliza con la saturación de la superficie, momento en el que la salida tiene igual composición que la entrada. El resultado de la quimisorción se obtiene integrando la cantidad de gas que retuvo la muestra al cabo de la serie completa de pulsos. Para los cálculos de superficie metálica y dispersión se asume el modelo de que cada átomo de H_2 es adsorbido por un átomo de Ni, y que el área de un átomo de Ni es de $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$. Conociendo el volumen de H_2 adsorbido se calculan los moles (mH_2) y átomos de hidrógeno (atH), correspondientes a ese volumen.

III.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que comenzó a usarse alrededor de 1940 para el estudio de catalizadores metálicos soportados, y a partir de ese momento, su uso para la caracterización de los mismos se ha generalizado enormemente. Tiene la ventaja de ser una técnica directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico [9]. La fuente es un haz de electrones generados por efecto termoiónico y acelerados en un campo eléctrico (100 keV). Un sistema de lentes electromagnéticas (condensador) da una imagen reducida y focalizada de la fuente sobre la muestra. Esta debe ser muy fina (espesor del orden de 100 nm) para que permita a los electrones atravesar el objeto sin ser detenidos. Luego mediante otro sistema de lentes electromagnéticas se obtiene una imagen agrandada del objeto del orden de 10^6 veces. La experiencia se lleva a cabo en vacío (10^{-6} torr) para no perturbar el haz de electrones. La formación de la imagen puede realizarse con el sistema de imagen del campo claro o del campo oscuro. En el primer caso el diafragma está centrado sobre el haz central, sólo los electrones transmitidos sin difracción forman la imagen; aquellos que se desviaron pueden ser detenidos. La partícula que difracta aparece entonces oscura sobre un fondo claro. Cuando la imagen se forma, por el contrario, con un rayo difractado y no con el principal, la partícula se ilumina en un campo oscuro. El uso de uno u otro depende de las características del material a observar.

Aunque con los microscopios modernos se pueden alcanzar resoluciones de 0,3 nm o mejores, en la práctica esto no debe esperarse por varias razones. Por ejemplo, una de

ellas es que el soporte normalmente tiene gases adsorbidos que son desorbidos durante la irradiación, conduciendo a una disminución en el vacío del instrumento. Otro problema posible es que el soporte del catalizador es muchas veces aislante y puede hacer que la muestra se cargue eléctricamente actuando, así como una lente extra y degradando de esta manera la calidad de la imagen. También se debe tener en cuenta que la interacción entre el catalizador y la alta energía del haz electrónico puede hacer que los cristales aumenten sensiblemente la temperatura causando el sinterizado, fusión o evaporación del metal. Puede inducir incluso a cambios en la cristalinidad de las partículas.

Los histogramas de distribución de tamaños de partícula, obtenidos por TEM, surgen de las fotos tomadas directamente de la pantalla, utilizando la técnica de imagen de campo claro. El diámetro medio de las partículas se obtuvo a partir del segundo momento de la distribución, denominado diámetro volumen-área (d_{va}). Para estimar el tamaño de partícula promedio, las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la siguiente expresión:

$$d_{va} = \frac{\sum ni \cdot li^3}{\sum ni \cdot li^2} \quad \text{Ec. III.6}$$

Donde $li = d(\text{TEM})/\text{ac.u.}$; siendo $d(\text{TEM})$ el tamaño de las partículas obtenidos por TEM y ac.u. la arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) para el metal estudiado (ni representa el número de partículas que tienen un diámetro li).

De acuerdo al modelo propuesto por Brunelle y colab., y considerando que los metales soportados mantienen una estructura cúbica centrada en las caras, es posible empleando datos de microscopía TEM, calcular la dispersión de los catalizadores mediante la siguiente expresión:

$$D = \frac{(10n^2 + 2n + 1)}{(4n^3 + 6n^2 + 3n + 1)} \quad \text{Ec. III.7}$$

donde $n = \frac{d_{va}}{a}$ siendo a la longitud de la celda unidad del níquel (0,348 nm) [10].

En este trabajo de tesis se presenta la distribución de los tamaños de partícula, en forma de histogramas para cada una de las muestras analizadas, obtenidas a partir de las fotos tomadas de la pantalla utilizando el sistema de imagen del campo claro.

Los resultados de microscopia TEM presentados fueron adquiridos en un microscopio de transmisión electrónica JEOL 100 CX, con resolución nominal de 6Å, operado con un voltaje de aceleración de 100kV, y usando una magnificación de 100000x. Cada histograma fue trazado a partir de datos sobre muestras contando un mínimo de 200 partículas.

III.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada para la caracterización química de sólidos. Es altamente sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido, sino solamente de su reducibilidad. Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas, al mismo tiempo que la temperatura del sistema varía de manera predeterminada. De esta forma puede obtenerse un diagrama de reducción en función de la temperatura, que presenta una serie de picos. Cada uno de ellos representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el diagrama es determinada por la naturaleza química y el entorno de la especie química [11].

Durante la experiencia de TPR la corriente de gas (H_2-N_2) que ingresa al sistema, pasa a través de dos trampas, una de retención de oxígeno y la otra para retener agua. Luego esta corriente es dirigida a través de una de las ramas de la celda de conductividad térmica. Una vez que deja la celda, fluye a través del reactor que contiene una cantidad conocida de muestra a reducir (lecho fijo). El reactor se calienta siguiendo una programación lineal de temperatura (usualmente $10^{\circ}C\ min^{-1}$), los gases que salen del mismo se hacen pasar por una trampa conteniendo un tamiz molecular para retener el agua formada durante el proceso de reducción; y finalmente son conducidos a la otra rama de la celda de conductividad, la que detecta los cambios producidos en la concentración de H_2 . Dado que el flujo de gas es constante, el cambio en la concentración de H_2 es proporcional a la velocidad de reducción. La señal de la celda es adquirida y procesada por un equipo convencional.

En el presente estudio, los diagramas de TPR se obtuvieron trabajando con una mezcla de 10% de H_2 y 90% de N_2 , a un caudal de $20\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

III.2.7 Análisis termogravimétrico (TPO-TGA).

Numerosas técnicas de caracterización en catálisis demandan condiciones isotérmicas, no obstante, trabajando en estado no estacionario, utilizando un programa de temperaturas adecuado es posible obtener una gran cantidad de información acerca de un determinado sistema catalítico [12].

El análisis térmico es útil tanto cuantitativamente como cualitativamente. Las muestras se pueden identificar y caracterizar mediante investigaciones cualitativas de su comportamiento térmico. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible también, obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta.

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. En TG el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Las muestras se colocan en un crisol de alúmina poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

Los datos obtenidos por TG son útiles en la caracterización de precursores y catalizadores, y en la investigación de la termodinámica y cinética de reacciones y transiciones en función de la temperatura.

En este trabajo se realizaron medidas cinéticas de la activación de la molécula de metano sobre los diferentes catalizadores, y ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO) para la caracterización de los depósitos de carbono de las muestras posreacción.

El equipo utilizado fue una termobalanza Shimadzu TGA-50, trabajando hasta 850°C ; con termocupla de cromel-alumel; cápsula de alúmina con 10-20 mg de muestra; atmósfera de He, aire, o mezcla de gases reactivos; con una precisión de 0,001 mg.

III.2.8 Punto de Carga Cero (PZC: Point of Zero Charge)

El punto de carga cero, PZC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos son iguales; mientras que el punto isoeléctrico (PIE) es una propiedad electrocinética relacionada con el potencial medido a una cierta distancia de la superficie. En ausencia de adsorción específica de iones ambos valores coinciden, de hecho, la diferencia entre el PZC y el PIE puede utilizarse para estudiar la adsorción específica. Szekeres y Tombácz definieron la densidad de carga cero como:

$$\sigma_s = F \left(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} \right) = 0$$

Donde σ_s es la densidad de carga superficial, F es la constante de Faraday, Γ_{H^+} la cantidad de protones adsorbidos (mol/m^2) y Γ_{OH^-} representa a la cantidad de OH^- que reaccionan con un protón superficial para formar agua, lo que equivale a la desorción de H^+ . Es decir que en el punto PZC la neutralidad se alcanza estrictamente por un balance entre protones y oxhidrilos [13,14].

La determinación de la carga superficial de los carbones activados a 25°C se llevó a cabo mediante valoración potenciométrica siguiendo el método descrito por Benaddi y col. [15]. Las mediciones del PZC se realizaron en un titulador automático Keithley 616 con electrodos de calomel Metrohm, soluciones de KCl fueron utilizadas como electrolito soporte. Para este estudio se prepararon diferentes suspensiones que contenían 0,25 g del material (SiO_2 , SiO_2-C y C) en 80 mL de una disolución de NaCl 0,01 M. Las suspensiones se introdujeron en un baño termostático a 25 °C durante 48 horas. Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se valoraron unas con HCl 0,1 N y otras con NaOH 0,1 N, añadiendo 0,02 mL de agente valorante, con un tiempo de 180 segundos de equilibrio entre cada adición hasta alcanzar pH = 2 o pH = 12, respectivamente.

III.2.9 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta

un cambio en la frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0) se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. La molécula vuelve a su estado energético inicial y el fotón dispersado tiene una frecuencia ν_0 igual a la incidente, dando lugar a la denominada dispersión Rayleigh.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia diferente que el fotón incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre el fotón y la molécula); en este caso se pueden dar dos fenómenos: si el fotón dispersado tiene una energía menor al incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula ($\nu_0 - \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman Stokes. Si el fotón dispersado tiene una energía mayor al incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón a ($\nu_0 + \nu_r$) a este tipo de dispersión se la conoce como dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

Los ensayos por espectroscopia Raman presentados en esta tesis se realizaron para caracterizar la naturaleza del carbón depositado en las muestras posreacción. Fueron realizados en un equipo Jovin Yvon-Horiba Labram 800 equipado con un detector CCD y con una fuente de excitación Láser cuya longitud de onda es de 633 nm (He-Ne) [16].

III.2.10 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica XPS (o ESCA) es una técnica de sumo interés en catálisis ya que permite aportar respuestas a dos cuestiones fundamentales: las concentraciones relativas de los diferentes componentes de un catalizador en las primeras

capas superficiales (15-50 Å) y el estado de oxidación de los diferentes elementos y/o el carácter covalente de los enlaces metal-ligando. Además, es una técnica que permite la determinación de todos los elementos excepto el hidrógeno (y el deuterio).

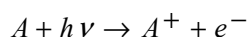
La espectroscopia fotoelectrónica se basa en un proceso de entrada de un fotón / salida de un electrón. La energía del fotón incidente viene dada por la ecuación:

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J seg) y ν la frecuencia (Hz) de la radiación.

La espectroscopia fotoelectrónica utiliza fuentes de radiación monocromática (esto es, fotones de energía fija). Como fuentes de excitación se usa las líneas $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente. En XPS, el fotón es absorbido por un átomo en una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y la emisión de un electrón de las capas internas del átomo.

La distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos (es decir, el número de fotoelectrones emitidos en función de su energía cinética) puede medirse utilizando un analizador de energía electrónica apropiado, y de ese modo registrar el espectro fotoelectrónico. El proceso de fotoionización puede ser considerado de diversas maneras, una de ellas es considerar el proceso global como sigue:



El principio de conservación de energía requiere que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

Dado que la energía del electrón sólo aparecerá como energía cinética (KE), esta ecuación puede reacomodarse para dar la energía cinética del fotoelectrón emitido:

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A))$$

El término entre paréntesis representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el átomo neutro, y se lo denomina la “energía de enlace” o “binding energy” (BE) del electrón. Si introducimos esta definición, encontramos la conocida relación:

$$KE = h\nu - BE$$

La energía de enlace se define como la diferencia entre la energía del estado fundamental inicial (E_i) y el estado final (E_f) con la vacancia electrónica creada por la partida del electrón eyectado:

$$BE = E_f^{N-1} - E_i^N$$

En la aproximación de Koopmans se considera que la partida de un fotoelectrón no modifica el sistema, como si los otros orbitales fueran congelados y no reaccionaran con

el electrón inicial. En realidad, los otros orbitales si reaccionan y tiene lugar una reconstrucción con liberación de la energía denominada “energía de relajación”, que tiende a minimizar la energía total del sistema. Esta energía de relajación es desconocida, pero es sencillo imaginar que depende de la naturaleza y fuerza de los enlaces químicos. Si los fotoelectrones emitidos en el proceso tienen una energía cinética muy alta, la energía potencial del sistema sufre una variación repentina, en este caso en el espectro aparecerán picos satélites. El valor de la energía de enlace de un electrón del core se verá fuertemente perturbada por la distribución de los electrones de valencia

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ($\leq 1,5$ keV) por lo que son detenidos muy fácilmente. Solo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud.

XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial. No solo se pueden cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de enlace).

Los espectros XPS fueron realizados en un equipo Leybold Heraeus LHS10, operado en modo FAT, con radiación Al K α (1486,6 eV).

El comportamiento espectroscópico del Ce es muy complejo debido a los multipletes de la señal. Para el ajuste de los datos experimentales se empleó la técnica denominada “multiplet splitting”, para ello fueron fijadas las separaciones entre los picos de Ce⁺³ y Ce⁺⁴ y las intensidades de dichas señales. Los análisis de datos incluyen smoothing,

remoción de las bandas satelitales, substracción de línea de base del tipo Shirley y ajuste de las curvas utilizando una mezcla de funciones Gaussiana-Lorentziana por ajuste de mínimos cuadrados (Esca Tools 4.2 software, Surface Interface Inc., Mountain View, California). Los valores de energía de enlace (BE) fueron referenciados al C1s a 285,0 eV y medidos con una precisión de $\pm 0,2$ eV [17,18].

Referencias bibliográficas

- [1] Froment G.F. and Bischoff K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley (1979).
- [2] Experimental methods in catalytic kinetics. Perego C, Peratello S. *Catalysis Today* 52 (1999) 133-145.
- [2] Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. Scanlon J. T. y Willis D. E. *Journal of Chromatographic Science* 23 (1985) 333-340.
- [4] Crystal Structure Analysis: Principles and Practice (International Union of Crystallography Texts on Crystallography). Blake A. J., Cole M. J., Evans J. S. O., Main P., Parsons S., Watkin D. J., Clegg W. ISBN: 978-0199219476. Oxford University Press (2009).
- [5] Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory. James B. Condon, ISBN: 0080481264, Elsevier (2006).
- [6] Microcalorimetric and Catalytic Studies of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces. 1. Doping Ions on Alumina, Magnesia, and Silica. Gervasini A., Bellussi G., Fenyvesi J., Auroux A. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 5117-5125.
- [7] Study of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces Using the Test of Isopropanol Decomposition. Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., *Catalysis Letters*. 43 (1997) 219-228.
- [8] Surface organometallic chemistry on metals: I. Hydrogen and oxygen interaction with silica-supported and alumina-supported rhodium. Candy J.P., El Mansour A., Ferretti O.A., Mabilon G., Bournonville J.P., Basset J.M., Martino G. *Journal of Catalysis*, 112 (1988) 201-209.

- [9] Eberhart J. P., “Methodes physiques d’étude des mieraux et des materiaux solides”. Doin, Paris, (1976).
- [10] Active centers of platinum-silica catalysts in hydrogenolysis and isomerization of *n*-pentane. Brunelle J.P., Sugier A., LePage J.F. *Journal of Catalysis*, 43 (1976) 273-291.
- [11] Jones A., McNicol B., “Temperature Programmed Reduction for Solid materials Characterization”. New York, (1986).
- [12] Wendlandt W., “Thermal Methods of Analysis”, 3rd ed., John Wiley, Nueva York.
- [13] Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid–base titration, revisited theory and experiment. Szekeres M., Tombácz E. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and. Engineering Aspects* 414 (2012) 302-313.
- [14] Leandro Bengoa Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería UNLP 2015.
- [15] Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A, Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. *Carbon* 38 (2000) 669-674.
- [16] The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Derek A. Long. ISBN: 9780471490289. John Wiley & Sons, Ltd (2002).
- [17] X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices. Paul van der Heide. ISBN: 9781118062531. John Wiley & Sons, Ltd (2012).
- [18] Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. John F. Mulder. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation. ISBN: 0962702625 (1992).

CAPÍTULO IV



Estudios preliminares con catalizadores
de Ni y Pt

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

IV. Introducción

En la bibliografía, se ha indicado que los catalizadores basados en los metales de transición son activos para el reformado en fase vapor del glicerol [1]. Entre ellos, los catalizadores basados en Pt resultan muy selectivos para la producción de gas de síntesis a partir del reformado de glicerol. Estos sistemas pueden ser muy interesantes para su aplicación a bajas temperaturas, aunque presentan la desventaja del elevado costo y limitada disponibilidad [2-4]. Por esto, es interesante el estudio y desarrollo de catalizadores de Ni dado su menor costo y mayor disponibilidad, si se lo compara con otros metales del grupo, aunque presente una mayor tendencia a la desactivación por formación de carbono.

Con respecto a los soportes, la α -Al₂O₃ se caracteriza por su estabilidad, estructura cristalina, elevada disponibilidad y bajo costo. Pero entre las desventajas principales que presenta este soporte son baja reactividad y área superficial, lo cual afecta la dispersión metálica y la interacción metal-soporte.

Los óxidos como ZrO₂ y CeO₂ tienen la ventaja de mejorar la dispersión metálica, prevenir el sinterizado, mejorar la estabilidad térmica y la capacidad de almacenamiento de oxígeno que ayuda a la gasificación del carbono depositado sobre la superficie del catalizador [5-7]. La sílice (SiO₂) ha sido muy estudiada como soporte catalítico en reacciones de reformado con vapor de alcoholes. Las principales ventajas de este tipo de soporte son su elevada área superficial y su carácter neutro que evita reacciones de deshidratación [8, 9]. De este modo, se realizaron los primeros estudios de exploración con catalizadores de Ni que fueron preparados utilizando soportes como α -Al₂O₃ (modificada por el agregado de óxidos de Ce y Zr) y SiO₂, mientras que los catalizadores de Pt fueron preparados sobre SiO₂.

IV.1 Catalizadores de Níquel.

En esta primera parte del capítulo se presentan y discuten los ensayos exploratorios de la reacción de reformado de glicerol en fase vapor empleando catalizadores basados en Ni.

Se utilizaron diferentes soportes como α -Al₂O₃ comercial (Rhône Poulenc), α -Al₂O₃ modificada por el agregado de óxidos ZrO₂ y CeO₂ y SiO₂ comercial Aerosil 200 (Degussa).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Los diferentes soportes fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como determinación de superficie BET por adsorción de N₂, difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de reflectancia difusa (UV visible-DRS) y la reacción de descomposición de isopropanol (IPA) para la determinación de las propiedades ácido-base.

La caracterización de los catalizadores metálicos soportados se realizó utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), quimisorción de hidrógeno, reducción a temperatura programada (TPR), y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Por último se presentan los resultados de los test catalíticos, que permitieron determinar los niveles de conversión, distribución de los productos de reacción y estabilidad de los catalizadores.

IV.1.1 Preparación de los soportes

El soporte α -Al₂O₃ (α) es comercial, de Rhone Poulenc. Este tipo de soporte se obtiene por tratamiento térmico del precursor, generalmente gibbsita, a temperaturas superiores a 1000°C, lo que provoca una estructura muy estable, donde los iones Al⁺³ ocupan posiciones octaédricas en el empaquetamiento denso. Estos soportes se caracterizan por su baja superficie específica, bajo volumen de poro y por ser altamente inertes. A diferencia de la γ -Al₂O₃ que no es estable térmicamente a temperaturas por encima de los 650°C, la α -Al₂O₃ es muy estable hasta temperaturas superiores a los 1000°C.

A partir de esta alúmina comercial, se prepararon los soportes modificados por el agregado de los óxidos de ZrO₂, CeO₂, por impregnación a seco, empleando soluciones acuosas ZrO(NO₃)₂·H₂O (Aldrich) y Ce(NO₃)₃·6H₂O (Alfa). Posterior a la etapa de impregnación los soportes fueron secados a 120°C durante 12 horas y calcinados en flujo de aire a 600°C durante 4 horas. Debido a la interacción muy baja que presenta el soporte α -Al₂O₃, es de esperar que el agregado de un contenido elevado de óxidos forme un soporte en sí mismo. Por esta razón, se utilizó un contenido de 5% p/p de óxidos modificadores. En el caso de la formulación del soporte modificado por ambos óxidos, Zr y Ce, la relación Ce/Zr fue 4/1. También se utilizó un soporte de SiO₂ comercial, Aerosil 200 (Degussa).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Previo a su utilización, la alúmina y sílice comerciales fueron calcinadas durante 2 h a 500°C para eliminar posibles impurezas.

Los soportes preparados, indicando su denominación y composición, se muestran en la Tabla IV.1

Soporte	CeO ₂ (%p/p)	ZrO ₂ (%p/p)	Denominación
α -Al ₂ O ₃	0	0	α
5 CeO ₂ / α -Al ₂ O ₃	5	0	Ce α
4 CeO ₂ /1 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	4	1	CeZr α
5 ZrO ₂ / α -Al ₂ O ₃	0	5	Zr α
SiO ₂	0	0	Si

Tabla IV.1 Denominación y composición de los soportes preparados.

IV.1.2 Preparación de los catalizadores

Una vez que fueron preparados los soportes, se procedió a la incorporación de la fase activa. En el caso de los catalizadores de Ni con soportes basados alúmina (α , Ce α , CeZr α , Zr α), la incorporación del Ni se realizó a partir de una solución acuosa de Ni(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich) por el método de impregnación a humedad incipiente.

El contenido de Ni de la solución fue elegido de manera tal de poder alcanzar un contenido metálico final en el catalizador de 5% p/p. Luego de la etapa de impregnación, los catalizadores fueron secados a 120°C durante 12 horas. Con la evaporación del agua se obtiene un depósito de nitrato de níquel sobre el soporte. Posteriormente se procede a la etapa de activación, la cual consiste en un tratamiento térmico oxidante, en corriente de aire a 750°C durante 4 horas. El objetivo de esta etapa es transformar el precursor (la sal del metal involucrado) en el óxido correspondiente; esto es, la eliminación de los grupos nitratos que dan lugar a la formación del NiO. La etapa final de la preparación de estos sistemas es la reducción con hidrógeno, que se realiza en corriente de H₂ puro a 700°C durante 2 horas [10]. El catalizador de Ni soportado sobre SiO₂ fue preparado por el método de intercambio iónico

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

a temperatura ambiente, con una solución acuosa de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. El contenido de Ni para este sistema también fue 5%p/p.

En la Tabla IV.2 se muestran los catalizadores preparados y estudiados en esta sección con su correspondiente denominación.

Catalizador	Me (%p/p)	Denominación
Ni/ α - Al_2O_3	5	Ni α
Ni/5CeO ₂ / α - Al_2O_3	5	NiCe α
Ni/4CeO ₂ /1ZrO ₂ / α - Al_2O_3	5	NiCeZr α
Ni/5ZrO ₂ / α - Al_2O_3	5	NiZr α
Ni/SiO ₂	5	NiSi

Tabla IV.2 Denominación y composición de los catalizadores preparados.

IV.1.3 Caracterización de los soportes

El soporte α - Al_2O_3 tiene un área superficial específica de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Estos resultados corresponden a la superficie específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) y al volumen de poro obtenido por adsorción de nitrógeno.

Los soportes de alúmina modificada (Ce α , CeZr α , Zr α), presentaron áreas superficiales entre 7 y $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un volumen de poros de $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valores que son ligeramente menores a los de α - Al_2O_3 . El área superficial específica por BET del SiO₂ es la más elevada, de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

En la Tabla IV.3 se resumen los resultados de caracterización obtenidos por BET.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Soportes	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
α	10	0,5
CeZr α	8	0,2
Ce α	7	0,2
Zr α	7	0,2
Si	200	--

Tabla IV.3 Resultados de caracterización de los soportes obtenidos por BET.

La caracterización de los soportes por difracción de rayos X (DRX) (Fig. IV.1) permitió observar el elevado grado de cristalinidad de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, las diferencias que presentan los soportes modificados con respecto al soporte base y distinguir la presencia de los picos característicos del óxido modificador.

Los picos característicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se indican en la Tabla IV.4

2θ	Intensidad
25,66	70
35,22	97
37,88	42
43,42	100
52,64	42
57,58	82
66,76	30
68,30	45

Tabla IV.4 Picos característicos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ determinados por DRX en la región $2\theta = 20\text{-}70^\circ$.

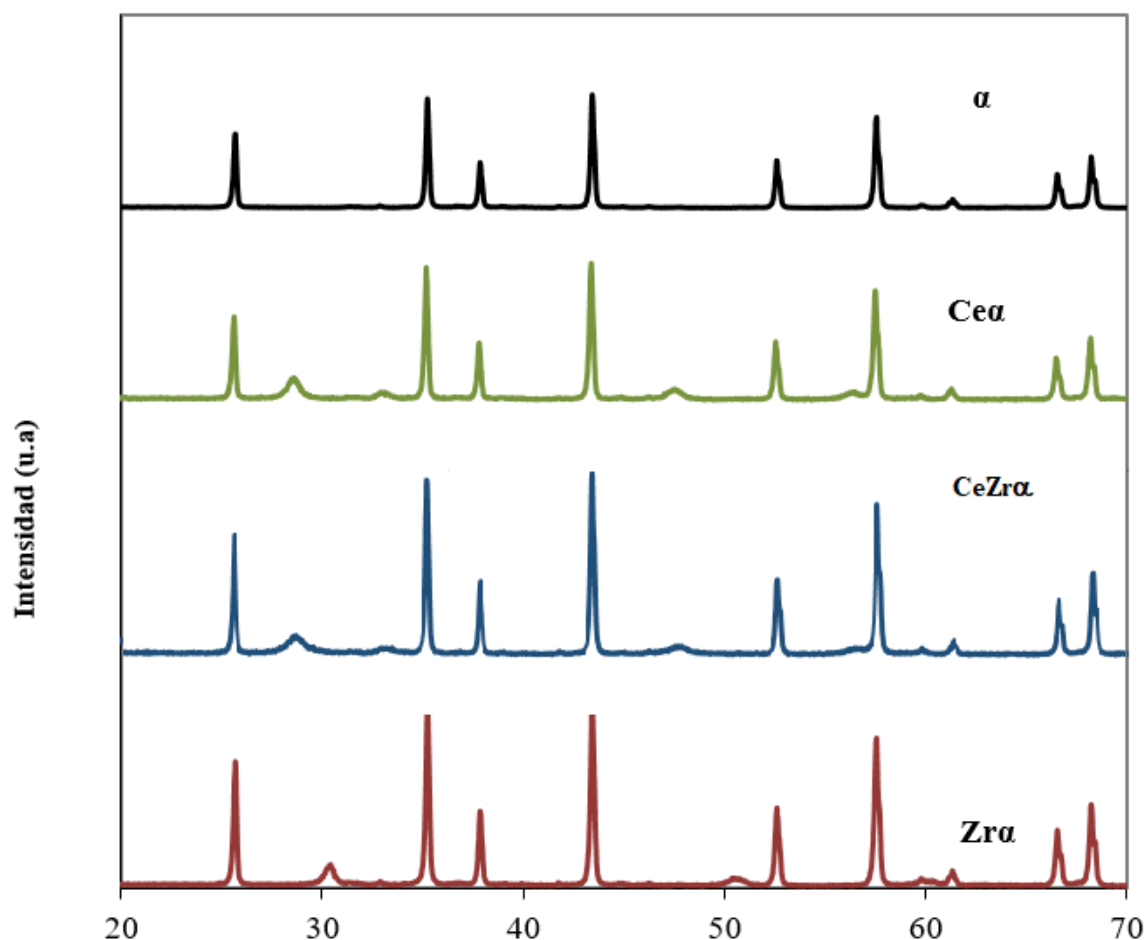


Figura IV.1 Diagramas de DRX correspondientes a los soportes α - Al_2O_3 (α) y α - Al_2O_3 modificada con ZrO_2 ($\text{Zr}\alpha$), CeO_2 ($\text{Ce}\alpha$) y CeO_2 - ZrO_2 ($\text{CeZr}\alpha$) en la región $2\theta = 20$ - 70° .

En el caso del soporte modificado $\text{Zr}\alpha$, se observaron las líneas de mayor intensidad correspondientes a la fase tetragonal de ZrO_2 (PCPDFWIN 88-1007) (Fig. IV.2), que corresponden a $2\theta = 30,27^\circ$ (\circ) y $50,36^\circ$ (\blacksquare), tal como lo reportaron Malek y Mitsuhashi [11]. Se realizaron medidas de difracción utilizando un paso de $0,02^\circ$ con una duración de la adquisición de datos de 5 segundos por cada paso. Los difractogramas obtenidos en las regiones $2\theta = 26$ - 34° y $2\theta = 45$ - 50° se muestran en las Figuras IV.2 a partir de la cual se pudo observar una contribución muy baja de los picos correspondientes a la fase monoclinica de ZrO_2 ($2\theta = 28,4^\circ$ (\circ^*); $31,4^\circ$ (\blacksquare^*)) [12].

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

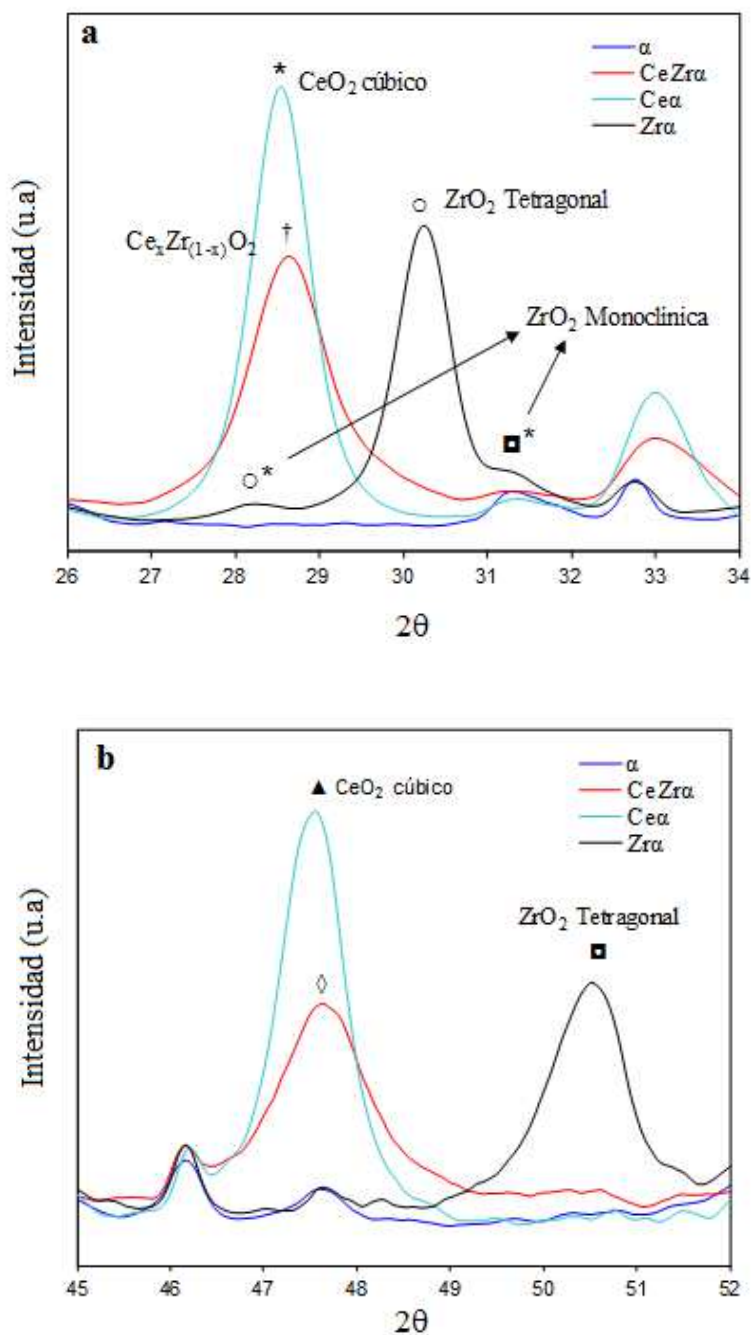


Figura IV.2 Diagramas de DRX correspondientes a los soportes α -Al₂O₃ (α) y α -Al₂O₃ modificada con ZrO₂ (Zr α), CeO₂ (Ce α) y CeO₂- ZrO₂ (CeZr α) en las regiones a) $2\theta = 26-34^\circ$ y b) $2\theta = 45-50^\circ$. En la caracterización del soporte Ce α , el pico más intenso fue el correspondiente al CeO₂ cúbico (PCPDFWIN81-0792) a $2\theta = 28,54^\circ$ (*) y $47,47^\circ$ (▲)(Fig. IV.1, Fig. IV.2) [13].

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

En los diagramas de difracción del soporte CeZr α se detectaron las líneas a $2\theta = 28,68^\circ$ (\dagger) y $47,86^\circ$ (\diamond) (Fig. IV.1) correspondientes a una estructura del tipo Ce $_x$ Zr $_{1-x}$ O $_2$ (JCPDS 28-0271). Esto indica la formación de una especie de compuesto u óxido mixto del tipo Ce $_x$ Zr $_{1-x}$ O $_2$ de fase cúbica tal como lo reportaron [14].

Kozlov y colab. [15], estudiaron la preparación y caracterización de materiales del tipo Ce $_x$ Zr $_{1-x}$ O $_2$ soportados sobre γ -Al $_2$ O $_3$ siguiendo la señal a $2\theta \sim 29$ correspondiente al plano (1,1,1) del óxido mixto, utilizando la base de datos JCPDS, tal como se muestra en la Fig. IV.3.

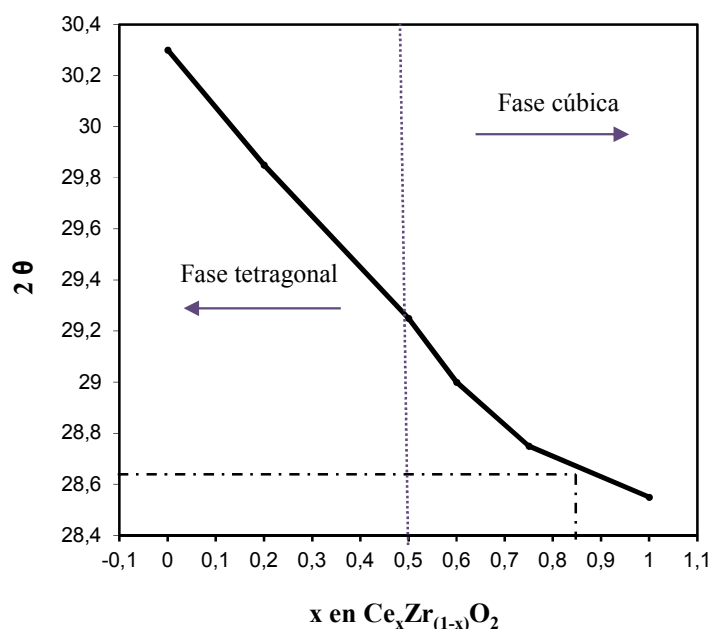


Figura IV.3 Composición del óxido mixto en función de la señal 2θ del plano (1,1,1) [15].

La señal 2θ del plano (1,1,1) en el soporte CeZr α aparece a $2\theta = 28,68^\circ$ (*) (Fig. IV.1), lo cual según la correlación de la Figura IV.3, correspondería a una estequiometría del óxido mixto igual a Ce $_{0,8}$ Zr $_{0,2}$ O $_2$.

A diferencia de estos soportes, la caracterización por difracción de rayos X del soporte SiO $_2$ no muestra picos característicos debido a la naturaleza amorfa de este soporte.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Se realizó la determinación de la acidez superficial, empleando una técnica indirecta que consiste en la evaluación de la actividad de los soportes en la reacción de descomposición del alcohol isopropílico (IPA).

Los resultados se muestran en la Tabla IV.5 y se observa que los soportes de alúmina modificada presentan una conversión superior a la alúmina pura. Este incremento en la actividad global se atribuye al incremento de los sitios activos superficiales. Además se observó un aumento en la selectividad a acetona, en comparación con alúmina pura, que indica un incremento de sitios básicos superficiales [16,17]. La selectividad a propileno indicaría una disminución de sitios ácidos fuertes cuando el soporte de alúmina se modifica (Tabla IV.5).

Soportes	X _{IPA} (%) a 250°C	S _A (%)	S _P (%)	S _D (%)
α	3	3	97	---
Zr α	23	9	91	---
Ce α	30	12	88	---
CeZr α	20	9	91	---
Si	10	93	7	---

Tabla IV.5 Resultados de la reacción de descomposición de isopropanol a 250°C. X_{IPA} (%): conversión de isopropanol, S_A (%): selectividad a acetona, S_P (%): selectividad a propileno y S_D (%): selectividad a diisopropiléter.

El estudio de acidez superficial del soporte SiO₂ reveló una conversión a isopropanol del 10% a 250°C, inferior a la observada sobre los soportes de alúmina modificada. En estas condiciones, la selectividad a acetona fue del 93%, lo cual indica la presencia de sitios básicos fuertes. La muy baja selectividad a propileno (7%) indica que en la sílice hay menor concentración de sitios ácidos fuertes.

Teniendo en cuenta que el SiO₂ presenta elevada selectividad a acetona pero baja actividad, se puede considerar que es un soporte con propiedades neutras.

En las Tablas IV.6 a IV.8 se presentan los resultados obtenidos por XPS para los soportes Zr α , Ce α y CeZr α , donde se muestra la energía de enlace (BE) del O 1s, Zr 3d_{5/2}, Ce 3d_{5/2} y Al 2p y la relación de intensidades Zr/Al, Ce/Al y Ce/Zr.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Las energías de enlace están expresadas en eV, los valores entre paréntesis representan el ancho total de las curvas medidas en los valores medios máximos.

Para el soporte Zr α , Tabla IV.6, el valor de la energía de enlace para el Zr 3d_{5/2} en el sistema Zr α está de acuerdo con el valor reportado en la literatura para el Zr⁺⁴ en la circonia pura, 182±0,2 eV [18], lo cual indica que no hay cambios en el número de coordinación de la circonia. La relación (nZr/nAl)_{medida} es ligeramente mayor que el valor (nZr/nAl)_{bulk}, por lo que el soporte α -Al₂O₃ presentaría islotes superficiales de ZrO₂, que de acuerdo a los resultados de XRD, serían principalmente ZrO₂ tetragonal.

Zr α				
O 1s (eV)	Zr 3d _{5/2} (eV)	Al 2p (eV)	(nZr/nAl)	
531,2 (2,2)	182,3 (2,5)	74,5 (2,2)	Bulk	0,022
			(ec.a) ^σ	0,072
			(ec.b) ^δ	0,059

Tabla IV.6 Resultados obtenidos por XPS para el soportes Zr α , valores de la energía de enlace (BE) del O 1s, Zr 3d_{5/2} y Al 2p y relación de las intensidades Zr/Al.

Donde:

(ec.a)^σ: composición superficial determinada por la relación área/pico utilizando los valores de fotoionización transversal reportados por Scofield y colab.[19].

(ec.b)^δ: composición superficial determinada utilizando los factores de sensibilidad atómica derivados de los factores de respuesta empíricos reportados por Wagner y colab. [20].

Con respecto al soporte Ce α (Tabla IV.7), el comportamiento espectroscópico del Ce es muy complejo debido a los multipletes de la señal. El efecto conocido como multiplete ocurre debido al acoplamiento entre el spin y el momento angular del electrón f desapareado y el nivel 3d vacío y es conocido como acoplamiento spin-órbita [21]. En general este efecto se observa con un ensanchamiento de las bandas. El valor de la energía de enlace para el Ce 3d_{5/2}, presente como cerio puro, aparece en la región 882,5, 887,8 y 898,5 eV, lo cual está en concordancia con el valor reportado en la literatura para el Ce⁺⁴ en CeO₂ puro de 882 ± 0,2eV. Mientras que la presencia de Ce⁺³ se evidencia por la aparición de un pico a 885,5 eV [22]. No se observaron cambios notables en los valores de la BE para el Ce 3d_{5/2} en esta muestra, lo cual indica que no hay modificaciones o cambios en el número de coordinación de la ceria.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

De acuerdo con la relación de intensidades $(n\text{Ce}/n\text{Al})_{\text{medida}}$ en el soporte $\text{Ce}\alpha$, el cerio se encontraría formando parches superficiales, y a diferencia de la circonia, el cerio presenta mejor dispersión sobre la alúmina debido a estructuras planares o 2D. [21, 23].

Ceα				
O 1s (eV)	Ce 3d_{5/2} (eV)	Al 2p (eV)	(nCe/nAl)	
530,8 (2,2)	882,4 (3,5)	74,5 (2,2)	Bulk	0,016
532,4 (2,1)	887,8 (4,8)		(ec.a) ^σ	0,080
	898,4 (3,7)		(ec.b) ^s	0,100

Tabla IV.7 Resultados obtenidos por XPS para el soporte $\text{Ce}\alpha$, valores de la energía de enlace (BE) del O 1s, Ce 3d_{5/2} y Al 2p y relación de las intensidades Ce/Al.

En soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con diferentes contenidos de cerio, se han identificado dos estructuras de cerio en correlación con el contenido de cerio: i) especies de cerio dispersas en forma de parches bidimensionales (2D), y ii) agregados cristalinos con estructura tridimensional (3D). A medida que el contenido de cerio aumenta, se observa un aumento en la formación de especies 3D en detrimento de las especies 2D que disminuyen [24]. En la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, contenidos superiores al 10% de cerio conducen principalmente a especies de estructura 3D. Mientras que frente a un soporte como la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con mucho menor área y reactividad que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es posible que el sistema $\text{Ce}\alpha$, debido al bajo contenido de cerio, presente principalmente estructuras del tipo 2D. Sumando los resultados de DRX, estas partículas podrían estar formadas por CeO_2 cúbico.

CeZrα			
O 1s (eV)	Zr 3d_{5/2} (eV)	Ce 3d_{5/2} (eV)	Al 2p (eV)
531,5 (2,2)	181,7 (2,8)	883,1 (3,5)	74,3 (2,0)
533,4 (2,1)		887,8 (4,8)	
		898,7 (3,7)	
	(nZr/nAl)	(nCe/nZr)	(nCe/nAl)
Bulk	0,004	2,86	0,012
(ec.a) ^σ	0,040	2,14	0,083
(ec.b) ^s	0,034	3,20	0,110

Tabla IV.8 Resultados obtenidos por XPS para el soporte $\text{CeZr}\alpha$, valores de la energía de enlace (BE) del O 1s, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p y relación de las intensidades Ce/Al, Ce/Zr y Zr/Al.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

De acuerdo con los resultados obtenidos para el soporte CeZr α (Tabla IV.8), se puede observar que la energía de enlace de Zr (IV) en la matriz disminuye de 182,3 eV (Zr α) a 181,7 eV (CeZr α), debido a que la matriz rica en cerio se ve modificada por la presencia de circonia. Esto indica una fuerte interacción entre el cerio y la circonia, probablemente formando una solución sólida, lo cual podría ser consecuencia del óxido mixto Ce_xZr_{1-x}O₂ evidenciado por DRX.

En todos los casos el valor de la energía de enlace para el Al 2p para todos los soportes es el mismo que el valor correspondiente a la alúmina pura, 74,58 \pm 0,2 eV

IV.1.4 Caracterización de los catalizadores

Para la determinación del tamaño promedio de partícula (d_{va}) de los catalizadores de Ni por TEM, se utilizó la Ecuación III.6 y considerando que los metales soportados mantienen una estructura cúbica centrada en las caras, la dispersión de los catalizadores (D) fue estimada mediante la Ecuación III.7 (Ecuación de Brunelle). Ambas expresiones fueron descritas en el Capítulo III.

Para el catalizador Ni α el diámetro de partícula obtenido por TEM fue de 18 nm y la dispersión determinada por la ecuación de Brunelle fue 4,7% (Tabla IV.9).

Catalizador	d_{va} (nm)	D (%)	D_{H_2} (%)	Area Sup. Ni (m ² /g)
Ni α	18	4,7	2,3	0,32
NiZr α	16	5,3	5,4	0,75
NiCe α	14	6,0	5,6	0,77
NiCeZr α	12	7,0	7,0	0,95
NiSi	4,0	19,5	10,0	3,60

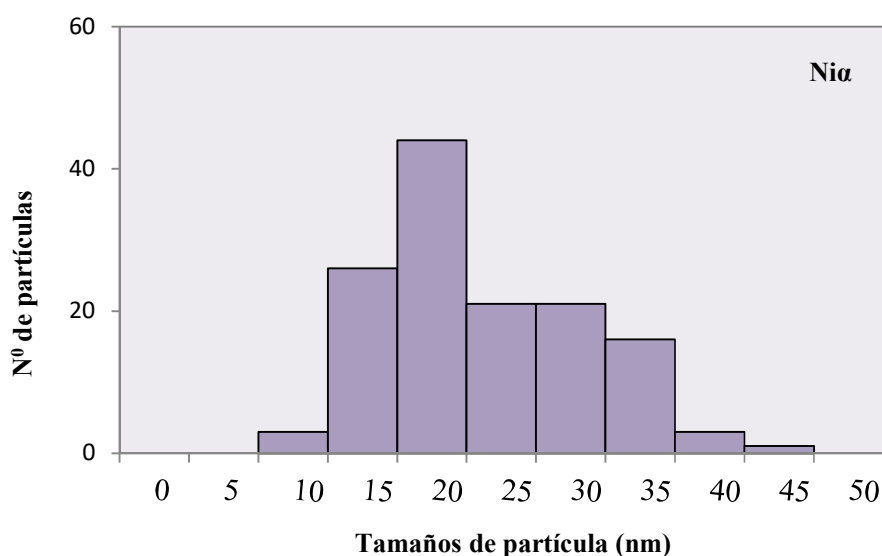
Tabla IV.9 Diámetro de partícula obtenido por TEM (d_{va}), dispersión metálica determinada a partir de la ecuación de Brunelle (D) y por quimisorción de H₂ (D_{H_2}) y área superficial de Ni.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

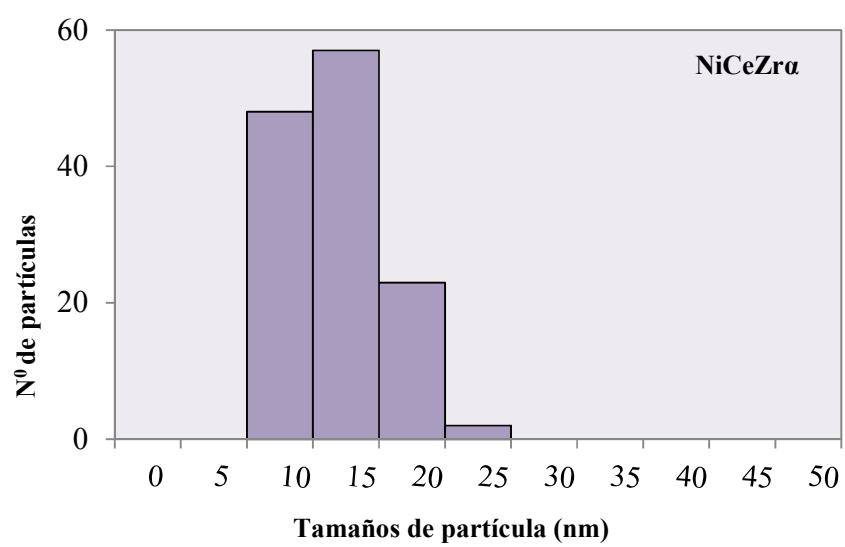
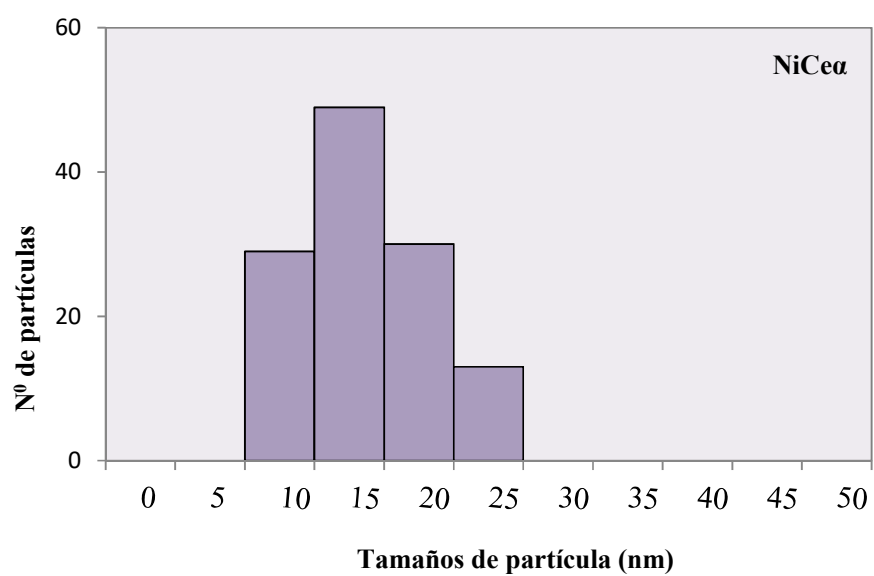
La determinación del área metálica se realizó por el método de quimisorción dinámica por pulsos. En este método se miden los pulsos de gas adsorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores metálicos reducidos. Las medidas se realizaron aumentando el número de pulsos hasta alcanzar un plateau. El área superficial de Ni obtenida sobre el sistema Ni α fue 0,32 m² g⁻¹, que correspondería a una dispersión metálica de 2,3% [25].

Los resultados de dispersión metálica obtenidos a partir de la ecuación de Brunelle y por quimisorción de hidrógeno se presentan en forma comparativa en la Tabla IV.9. Se puede observar que la distribución de tamaño de partículas se encuentra centrada alrededor de 12-16 nm para todos los sistemas basados α -Al₂O₃, mientras que la distribución de tamaño de partícula para NiSi es muy estrecha y centrada en 2,2-4,0 nm, tal como se muestra en los histogramas de la Figura IV.4.



Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt



Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

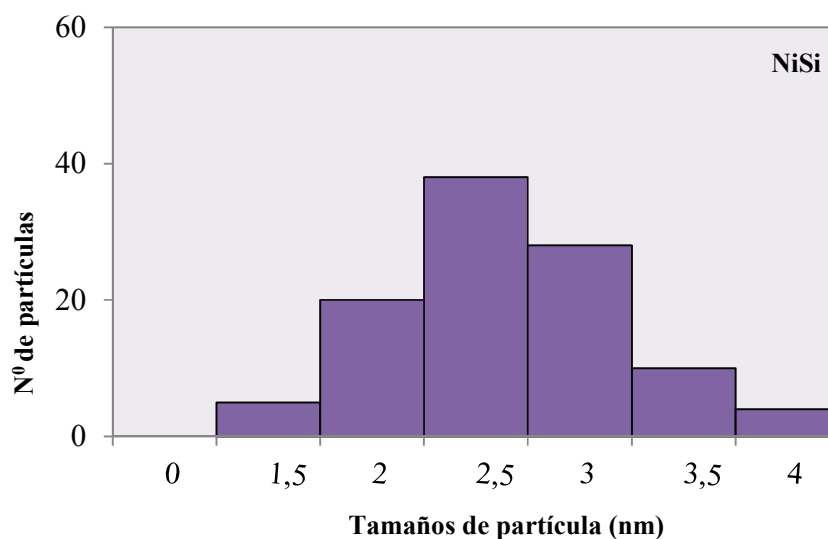


Figura IV.4. Distribución de tamaños de partícula determinada por microscopía de transmisión electrónica (TEM): (a) Ni α , (b) NiCe α , (c) NiCeZr α , (d) NiSi

Con estos resultados se observa que la modificación del soporte α -Al₂O₃ con los óxidos de ZrO₂, CeO₂ y CeO₂-ZrO₂ produce una disminución del tamaño medio de partícula (TEM) y el incremento de la dispersión metálica (Tabla IV.9). Si bien los sistemas de Ni son muy pocos dispersos, los catalizadores con soportes modificados presentan mejor dispersión de Ni que el catalizador preparado con alúmina pura. Sin embargo, la mayor dispersión metálica se obtiene en el catalizador NiSi, con las partículas del menor tamaño.

En la Figura IV.5 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores de Ni soportados sobre alúminas. En estos diagramas se puede observar que el catalizador Ni α presenta tres picos principales a 463, 555 y 835°C (Fig. IV.5), lo cual indicaría la presencia de tres fases, i) NiO másico o *bulk* de muy débil interacción con el soporte, la cual representa aproximadamente el 30% del total de Ni reducido, ii) óxido mixto de níquel y aluminio de interacción medianamente fuerte con el soporte con estructura tipo espinela superficial, es la especie mayoritaria (~60%) y iii) NiAl₂O₄ (espinela cristalina) de interacción muy fuerte con el soporte, que representa aproximadamente el 10% del total de Ni reducido [26-29].

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

En los perfiles de reducción de los catalizadores NiZr α , NiCe α y NiCeZr α se distingue un cambio en la distribución de los picos con leves corrimientos hacia temperaturas mayores con respecto al sistema base Ni α . Las áreas de los picos a baja temperatura ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) disminuyen, esto indicaría menor presencia de NiO másico de débil interacción, mientras que las áreas de los picos de reducción a mayor temperatura aumentan, lo cual está relacionado con la presencia de especies NiO $_x$ (Ni $^{+2}$) de mayor interacción con el soporte (Fig. IV.6) [30]. Por lo tanto, con la disminución del NiO másico y con la aparición de especies Ni $^{+2}$ que se reducen a mayor temperatura se incrementaría la interacción metal-soporte para las alúminas modificadas. Este comportamiento podría mejorar la resistencia de la fase activa al sinterizado [30, 31].

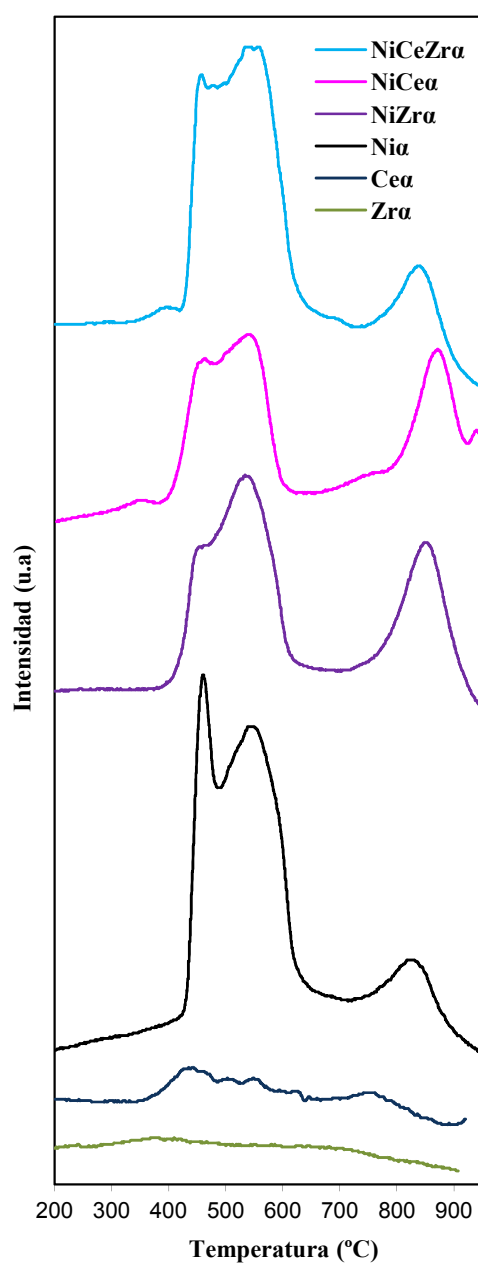


Figura IV.5. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores soportados sobre alúminas: $\text{Ni}\alpha$, $\text{NiZr}\alpha$, $\text{NiCe}\alpha$ y $\text{NiCeZr}\alpha$

En la Figura IV.6 se muestra el perfil de reducción de NiSi , donde se puede observar que es un perfil muy diferente al de los catalizadores sobre alúminas, y presenta un pico de reducción muy ancho entre 400 y 800°C. Esto es consistente con los resultados de literatura

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

indicando que el método de preparación por intercambio iónico conduce a la formación de silicatos de níquel con estabilidad térmica elevada [32].

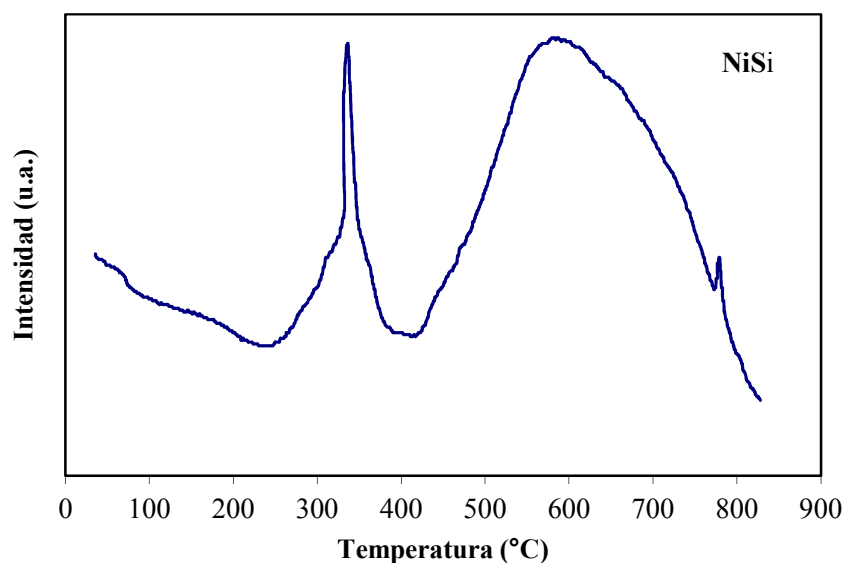


Figura IV.6 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) del catalizador NiSi

La reducibilidad de los catalizadores de Ni, definida como la relación porcentual entre la cantidad de H_2 consumido por TPR y la cantidad teórica de consumo de H_2 para la reducción total, se presenta en la Tabla IV.10.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Catalizador	Temperatura (°C)		
	BT ^a	AT ^b	Reducibilidad ^c (%)
Ni α	460 y 540	870	80
NiZr α	460 y 540	870	62
NiCe α	460 y 540	870	63
NiCeZr α	460 y 540	870	74
NiSi	337	475–590	80

Tabla IV.10 Resultados de TPR para los catalizadores Ni α , NiZr α , NiCe α , NiCeZr α y NiSi

^a BT: Pico de reducción a baja temperatura, ^b AT: Pico de reducción a alta temperatura

^cReducibilidad: [cantidad de H₂ consumido por TPR/cantidad teórica de consumo de H₂ para la reducción total]x100

Los catalizadores soportados sobre alúminas (pre-reducidos) fueron caracterizados por XPS (Tabla IV.11).

Catalizador	(nNi/nAl)		O 1s (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ce 3d _{5/2} (eV)	Zr 3d _{5/2} (eV)	Al 2p (eV)
Ni α	bulk (ec.a) ^σ (ec.b) ^s	0,018 0,070 0,120	531,4	853,3 (55%) 856,9 (45%)	-----	-----	74,5
NiZr α			531,1	853,2 (48%) 856,6 (52%)	-----	182,0	74,3
NiCe α			531,1	853,2 (50%) 856,7 (50%)	883,2 885,9	-----	74,4
NiCeZr α			531,8	853,3 (75%) 856,8 (25%)	883,0 885,7	182,0	74,2

Tabla IV.11. Energías de enlace (BE) del O 1s, Ni 2p_{3/2}, Ce 3d_{5/2}, Zr 3d_{5/2} y Al 2p correspondiente a los catalizadores Ni α , NiZr α , NiCe α y NiCeZr α reducidos. Relación de la composición superficial correspondiente al catalizador Ni α .

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Para Ni α , la deconvolución de los picos en la región de Ni2p permitió determinar la contribución de las especies Ni⁰ a $853,2 \pm 0,2$ eV (55%) y Ni⁺² a $856,9 \pm 0,2$ eV (45%).

Tanto para Ni α como para NiZr α la contribución de Ni⁰ es aproximadamente el 50% de la intensidad total (Tablas IV.11).

Analizando la región Ni 2p para el composito NiCeZr α se observa que la contribución del Ni⁰ representa el 75% de la intensidad total, frente al 50% obtenido para el resto de los catalizadores analizados.

Se observa en las Tablas IV 12, 13 y 14 que las composiciones superficiales, calculadas a partir de los resultados de XPS, revelan un enriquecimiento o aglomeración superficial de Ni, lo cual es consistente con sistemas de baja dispersión metálica.

NiZr α	(nNi/nZr)	(nNi/nAl)	(nZr/nAl)
bulk	0,840	0,018	0,022
(ec.a) ^σ	0,826	0,043	0,060
(ec.b) ^s	1,210	0,075	0,060

Tablas IV.12 Relación de las composiciones superficiales correspondientes al catalizador NiZr α

NiCe α	(nNi/nCe)	(nNi/nAl)	(nCe/nAl)
bulk	1,17	0,018	0,015
(ec.a) ^σ	0,80	0,055	0,071
(ec.b) ^s	0,73	0,090	0,110

Tablas IV.13 Relación de las composiciones superficiales correspondientes al catalizador NiCe α

NiCeZr α	(nNi/nCe)	(nNi/nZr)	(nNi/nAl)	(nCe/nZr)	(nCe/nAl)	(nZr/nAl)
bulk	1,46	4,19	0,018	2,86	0,012	0,004
(ec.a) ^σ	0,90	3,26	0,075	3,60	0,082	0,022
(ec.b) ^s	0,90	4,80	0,130	5,50	0,140	0,026

Tablas IV.14 Relación de las composiciones superficiales correspondientes al catalizador NiCeZr α .

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

El catalizador NiCeZr α presenta una relación de intensidades (nNi/nCe) y (nNi/nZr) muy similar a la relación bulk (Tabla IV 14), lo cual podría indicar la incorporación del Ni en el Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂ del soporte [30].

IV.1.5 Resultados de actividad catalítica

Considerando que uno de los objetivos propuestos en esta tesis es utilizar bajas temperaturas que conducirían a procesos con bajos requerimientos energéticos, se realizaron las medidas de actividad en reacción a temperaturas inferiores o iguales a 600°C. La inestabilidad térmica del glicerol, aún para soluciones diluidas, fue corroborada en la sección que informa la reacción en fase homogénea (Sección III.2.2.2 del Capítulo III).

Las medidas de actividad catalítica fueron realizadas en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, operado a presión atmosférica e isotérmicamente entre 400 y 600°C.

El catalizador fue previamente reducido desde temperatura ambiente hasta 700°C con un flujo de 30 cm³min⁻¹ de H₂ puro durante 2 h.

La solución acuosa al 10% de glicerol, de relación molar S/C= 15, fue alimentada por medio de la bomba HPLC con un caudal de 0,15 cm³min⁻¹. Se utilizó además nitrógeno como gas de barrido, siendo el caudal gaseoso total de 225 cm³ min⁻¹. Se emplearon 500 mg de catalizador, lo que conduce a una velocidad espacial WHSV~ 26 h⁻¹ (equivalente a un tiempo de residencia $\tau \sim 2,3$ min).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Catalizador	T (°C)	X _G (%)	Distribución de productos				H ₂ /CO ₂ (mol/mol)
			gaseosos				
			(% mol/mol base seca)				
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
Ni α	600	88	70	9	19	2	3,7
NiZr α	600	100	71	10	18	1	3,9
NiCe α	500	100	59	17	21	3	2,8
NiCe α	600	100	71	10	19	0	3,7
NiCeZr α	600	100	64	11	14	11	4,5
NiSi	500	95	62	18	17	3	3,6
NiSi	600	100	70	8	20	2	3,5

Tabla IV.15 Conversión a productos gaseosos (X_G%) y distribución de productos de reacción en fase gas para el reformado con vapor de glicerol después de 2 h de reacción a 500°C y 600°C.

Los resultados obtenidos en los test de actividad de la reacción de reformado de glicerol con vapor se presentan en la Tabla IV.15. En ella se informan la conversión a productos gaseosos (X_G), la distribución de productos gaseosos y la relación H₂/CO₂.

Los resultados a temperaturas inferiores o iguales a 450°C, no se muestran en la tabla debido a que todos los catalizadores mostraron niveles de conversión muy bajos a productos gaseosos, X_G%<30, rendimientos a H₂~20% y contenidos de CH₄~15% mol/mol. En estas condiciones térmicas, los productos líquidos obtenidos, que tienen un color amarillento, fueron identificados por cromatografía CG/MS. Entre estos productos líquidos se hallan 1-hidroxi-2-propanona, ácido acético, 1,2-propanodiol, propanol y 2-metil-2-ciclopentenona. Además, en la evaluación de actividad se observó una muy rápida desactivación durante la primera hora de reacción y un aumento brusco en la caída de presión en el reactor.

Este bajo nivel de conversión a gas y rápida desactivación podrían ser explicados debido a la muy baja capacidad del Ni para romper enlaces C-C cuando la temperatura es inferior a 500°C, y a las posteriores reacciones de ruptura de enlaces C-O o deshidrataciones y condensaciones que pueden ocurrir sobre los intermediarios deshidrogenados. Estas reacciones secundarias se ven favorecidas por la presencia de sitios ácidos del soporte y

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

conducen a la formación de los compuestos insaturados identificados en los productos líquidos, los cuales representan un grupo de compuestos intermediarios en la formación de coque.

La actividad de todos los catalizadores de Ni, en el rango de temperaturas de 500 a 600°C muestra que son activos y con conversiones de glicerol superiores o iguales a 90%.

A 500°C se destacan los catalizadores NiCe α y NiSi como los más activos y selectivos.

Los resultados de actividad del catalizador NiCe α muestran que a 500°C se logra la conversión total del glicerol a productos gaseosos con contenidos elevados de H₂ (>59% mol/mol) y CO₂ como producto carbonado principal (>20% mol/mol). Con el aumento de la temperatura de reacción de 500°C a 600°C se puede observar el aumento en la producción de H₂ hasta 71% mol/mol, mientras que la producción de CO disminuye de 17% a 10% y la producción de CH₄ fue despreciable a 600°C (Tabla IV. 15).

Un comportamiento similar ocurre con el catalizador NiSi donde la producción de H₂ y CO alcanza valores similares (70% H₂ y 8 % CO a 600°C) a los obtenidos con el catalizador NiCe α . La producción de CO y CH₄ también disminuyen con el aumento de la temperatura. (Tabla IV. 15).

De acuerdo a las consideraciones termodinámicas, la reacción de reformado con vapor del glicerol (RIV.1) es endotérmica y está limitada a bajas temperaturas. Mientras que la reacción de water gas shift (RIV.3) y la reacción de metanación (RIV.4) están favorecidas a bajas temperaturas. Los resultados indican que cuando la temperatura de reacción aumenta, la contribución de la reacción de reformado con vapor es mayor que la contribución de la reacción de descomposición del glicerol (RIV.2). Del mismo modo, la disminución del contenido de metano puede ser explicado por la menor contribución de la reacción de metanación a altas temperaturas.

Reformado con vapor del glicerol



Descomposición del glicerol



Reacción de Water-Gas Shift

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt



Reacción de metanación



Se analizó la estabilidad de todos los catalizadores durante las primeras horas de reacción a 600°C. Las Figuras IV.7 a y b muestran la evolución de la conversión y de rendimiento a H₂ (RH₂).

El RH₂ % fue definido como:

$$RH_2 \% = \frac{\text{moles de } H_2 \text{ producidos}}{\text{moles de glicerol alimentados}} \times \frac{100}{7} \quad \text{Ec. IV.1}$$

Donde 7 es el máximo número de moles de H₂ que se pueden obtener por mol de glicerol, según la RIV.1

Se puede observar que luego de 8 horas en reacción, el catalizador de Ni α presenta una caída en la conversión de aproximadamente del 40% (X_G% = 56), alcanzando así a un RH₂ de 33,6%. Este catalizador resultó ser el menos estable de todos.

El catalizador NiZr α resultó ser más estable que el sistema Ni α , alcanzando una conversión a productos gaseosos de 64% con un rendimiento a H₂ de 42% luego de 11 horas de reacción (Fig. IV.7).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

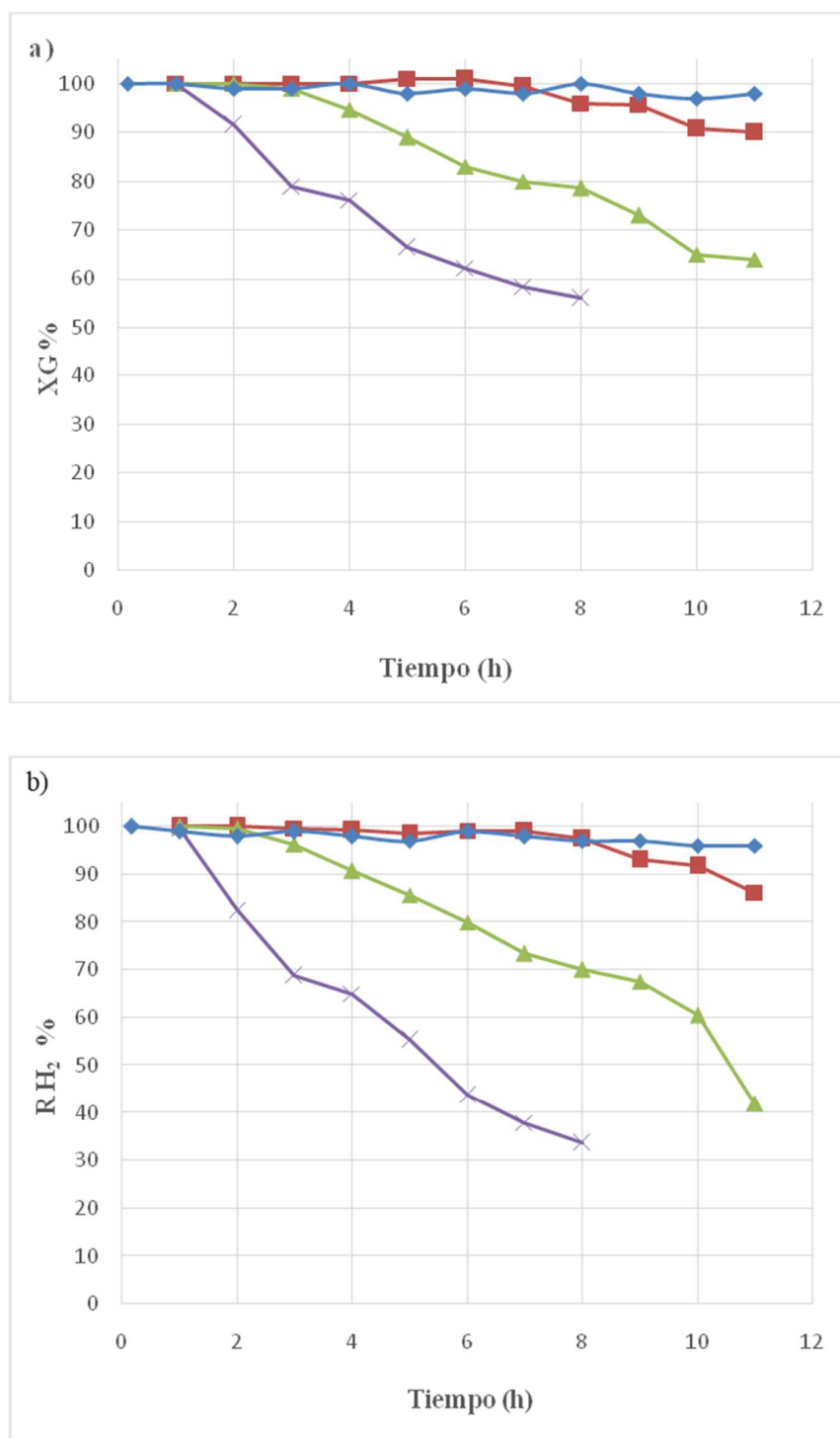


Figura IV.7. (a) Conversión X_G % y (b) RH₂ % en función del tiempo (h) a 600°C para los catalizadores Niα (x), NiCeα (■), NiZrα (▲), y NiSi (◆).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

El sistema NiCe α fue el más estable de los catalizadores con alúmina. La conversión alcanzada después de 11 horas de reacción fue 90% con un rendimiento a H₂ de 86%.

La estabilidad del catalizador NiCeZr α no se muestra en la Figura IV.7 porque es muy similar a la estabilidad del NiZr α .

El catalizador NiSi, en cambio fue el catalizador más estable, sin cambios apreciables en la conversión ni en el RH₂.

Debido a que la desactivación por formación de carbono es uno de los mecanismos predominantes en los catalizadores basados en Ni, se realizó el análisis del contenido de carbono de las muestras pos-reacción por ensayos de oxidación a temperatura programada seguida por termogravimetría (TPO/TGA).

En la Tabla IV.16 se muestran los contenidos de carbono pos-reacción para los distintos catalizadores de Ni estudiados.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	C depositado (TPO/TGA) (%p/p)
Ni α	8	39
NiZr α	11	23
NiCe α	11	17
NiCeZr α	11	15
NiSi	11	8

Tabla IV.16 Contenido de carbono (%p/p) obtenido sobre catalizadores Ni α , NiZr α , NiCe α , NiCeZr α y NiSi después de 8-11 h de reacción.

En estos primeros resultados es posible observar que las muestras pos-reacción Ni α y NiZr α tienen un alto contenido de carbono depositado, 39% y 23 %p/p, después de 8 y 11 horas de reacción respectivamente.

Los catalizadores NiCe α y NiCeZr α presentan contenidos de carbono más bajos, 17 y 15 %p/p respectivamente.

Esto podría indicar que la presencia de Ce en el soporte le otorga mayor capacidad de almacenar, liberar y transferir oxígeno, y por otro lado, el menor carácter ácido del soporte

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

puede inhibir las reacciones de deshidratación de los fragmentos deshidrogenados adsorbidos y por lo tanto reducir la producción de compuestos insaturados precursores de coque.

Con respecto al catalizador NiSi, el contenido de carbono depositado fue el más bajo de todos los catalizadores de Ni, 8%p/p después de 11 horas de reacción.

Estos resultados indicarían la importancia del carácter neutro del soporte que no favorece a las reacciones laterales que dan origen a la formación de precursores de coque.

IV.2 Catalizadores de Platino.

A continuación se presentan y discuten los resultados correspondientes a la reacción de reformado de glicerol en fase vapor sobre catalizadores basados en Pt, desde la preparación de los mismos hasta los resultados de actividad y estabilidad catalítica.

Los catalizadores estudiados fueron los catalizadores de platino soportados sobre α -Al₂O₃ comercial (Rhone Poulenc) modificada por el agregado de un compuesto de CeO₂-ZrO₂, y sobre el soporte SiO₂ Aerosil 200 (Degussa) antes mencionado.

Los resultados se presentan comenzando por la caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas como la adsorción de N₂ (BET), difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-visible (DRS), la reacción de descomposición de isopropanol (IPA), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Quimisorción de hidrógeno y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Luego se procedió a la realización de los ensayos experimentales para evaluar la actividad de los catalizadores preparados en la reacción de reformado en fase vapor de glicerol, determinando los niveles de conversión, distribución de los productos de reacción y estabilidad.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

IV.2.1 Preparación de los catalizadores.

El catalizador de Pt soportado sobre CeZr α fue preparado a partir de la impregnación de soporte con una solución acuosa H₂PtCl₆ (Aldrich) de modo de obtener una concentración 1%p/p de Pt en el sólido final.

Mientras que en el catalizador de Pt soportado sobre SiO₂, la incorporación de la fase metálica fue realizada por el método de intercambio iónico. A la sílice se le adicionó una solución de NH₄OH de pH=10,6, se agitó y se mantuvo el sistema a una temperatura de 25°C, en un baño termostatzado. Luego de este paso, el sólido se separó de la solución por filtración, y se impregnó con una solución de [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (Aldrich). La concentración de la solución de intercambio utilizada fue la necesaria para obtener 1% p/p de Pt en el sólido. Se mantuvo el sistema durante 24 h en agitación y a una temperatura de 25°C, con el fin de obtener una distribución uniforme de Pt sobre la superficie del soporte, tal como fue reportado por Goguet y col. [33]. El sólido luego del intercambio se separó de las aguas madres por filtración, se lavó, se secó a 100°C en estufa. Posteriormente se redujo ex situ en flujo de H₂ durante 2 h a 500 °C. Luego de la etapa de reducción, los catalizadores se lavaron varias veces con NH₄OH (pH=10,6), de modo de obtener una concentración de cloro por debajo de 0,1% en el sólido resultante. Luego de este lavado, se procedió a secar en estufa a 100°C.

IV.2.2 Caracterización de los catalizadores.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos (Tabla IV.17), revelan que la muestra soportada sobre SiO₂ presenta una dispersión metálica mucho más elevada elevada (H/Pt=0,6), lo cual es una consecuencia del método de preparación del catalizador por intercambio iónico.

La distribución de tamaño de partículas de estos sistemas, determinada por TEM, es muy estrecha, con un tamaño promedio de partícula (d_{va}) de 2,4 nm para el catalizador PtSi y de 4,0 nm para el catalizador PtCeZr α (Tabla IV.17).

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Catalizador	d_{va} (nm)	Dispersión H/Pt
PtCeZr α	4,0	0,3
PtSi	2,4	0,6

Tabla IV.17 Diámetro de partícula obtenido por TEM (d_{va}), dispersión metálica determinada por quimisorción de H₂ (Dispersión H/Pt).

Los perfiles de reducción obtenidos por TPR (Figura IV.8) revelan la existencia de dos picos principales de consumo de hidrógeno, los mismos se indicaron como BT y AT en la Tabla IV.18. Tal como se ha citado en la literatura [34], esto indica la presencia de dos tipos de óxidos de platino; con débil interacción con el soporte el cual se reduce por debajo de 220°C, y con fuerte interacción con el soporte cuando el consumo hidrógeno se produce a partir de 350°C.

Catalizador	Temperatura (°C)		
	BT ^a	AT ^b	Reducibilidad (%) ^c
PtSi	117	427	97
PtCeZr α	163	434	95

Tabla IV.18. Resultados de TPR para los catalizadores ^a BT: Pico de reducción a baja temperatura,

^b AT: Pico de reducción a alta temperatura ^cReducibilidad: [cantidad de H₂ consumido por TPR/cantidad teórica de consumo de H₂ para la reducción total]x100

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

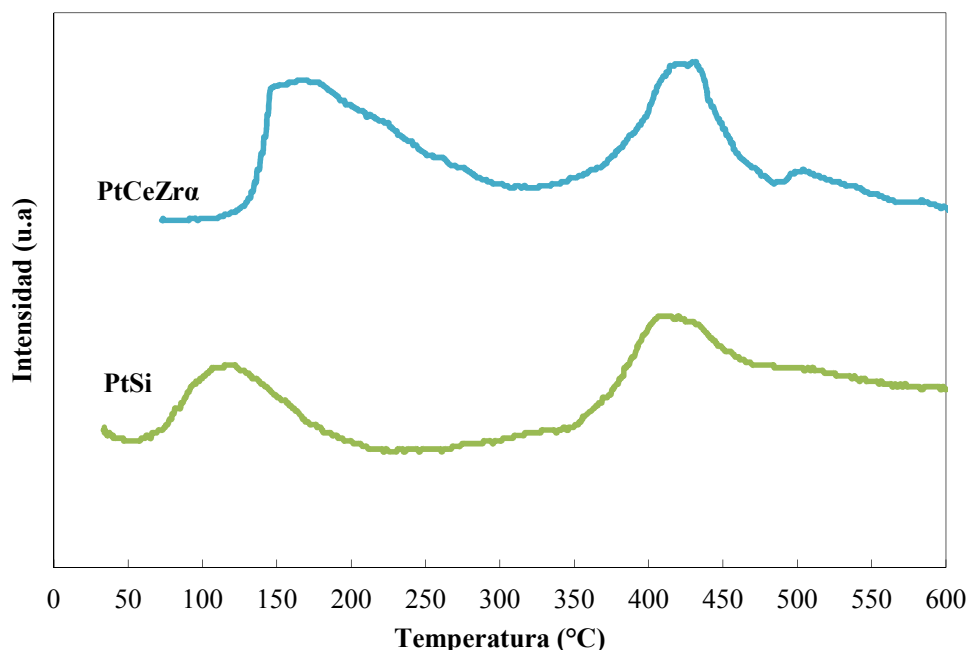


Figura IV.8. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores PtSi y PtCeZra.

Para el catalizador de PtSi, la contribución principal es la del pico “AT”, lo cual podría indicar una interacción mayor entre el Pt y el soporte.

El perfil de reducción del catalizador PtCeZra, preparado por impregnación, mostró un incremento en la contribución del óxido de platino con débil interacción con el soporte en comparación con el sistema PtSi.

IV.2.3 Resultados de actividad catalítica.

Del mismo modo que fue planteado para los catalizadores de Ni, se propuso realizar las medidas de actividad catalítica de los catalizadores de Pt a la menor temperatura de reacción posible. Dada su mayor capacidad para las reacciones de ruptura de enlaces C-C los catalizadores de Pt fueron ensayados a 400°C.

Los catalizadores fueron previamente reducidos desde temperatura ambiente hasta 500°C ($10^{\circ} \text{ min}^{-1}$) en flujo de H_2 puro ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 h. Las condiciones de reacción fueron las mismas que se emplearon en la evaluación de actividad de los catalizadores de Ni.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Los resultados obtenidos de las medidas de conversión y distribución de productos durante 15 horas de reacción se especifican en la Tabla IV.19.

Catalizador	T (°C)	X _G (%)	Distribución de productos gaseosos (% mol/mol base seca)				H ₂ /CO ₂ (mol/mol)	X _G luego de 15 h en reacción	C depositado (TPO/TGA) (%p/p)
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄			
PtSi	400	100	71	1	27	1	2,63	98	n.d.
PtCeZrα	400	90	69	9	19	3	3,60	72	1,2

Tabla IV.19 Conversión a productos gaseosos (X_G%) y distribución de productos de reacción en fase gas para el reformado en fase vapor de glicerol después de 15 h de reacción a 400°C.

Ambos catalizadores de Pt fueron muy activos en la reacción de reformado de glicerol en fase vapor a 400°C obteniéndose conversiones de glicerol muy elevadas y composiciones de hidrogeno cercanas al 70% mol/mol.

Con respecto a la distribución de los productos de reacción en fase gas, hay ligeras diferencias en los contenidos de CO₂ y CH₄. Para el catalizador PtCeZrα, el CH₄ es algo mayor (Tabla IV.19).

Con respecto a la estabilidad, durante 15 horas de reacción, el catalizador PtCeZrα pierde aproximadamente un 20% de la actividad inicial, lo que podría estar asociado a la mayor acidez del soporte y a la formación de productos de deshidratación que podrían desactivar el catalizador. El análisis por TPO/TGA mostro un contenido de carbón del 1,2 %.

Por otro lado, la actividad del catalizador PtSi permanece prácticamente constante durante las 15 horas de reacción, lo cual indica que presenta muy buena estabilidad comparada a los catalizadores de Ni. No se observo depósitos de carbón en la muestra pos-reacción. La combinación de la neutralidad del soporte con la alta dispersión del Pt determina que el catalizador PtSi resulte interesante para realizar los estudios de esta reacción.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

IV.3 Conclusiones parciales del capítulo.

Los resultados obtenidos permiten concluir que los catalizadores de Ni soportados sobre alúminas modificadas y SiO_2 pueden alcanzar la conversión total a productos gaseosos a 600°C con una composición de los gases $\sim 70\%$ molar de H_2 .

En cambio, a 500°C , los sistemas más activos fueron el $\text{NiCe}\alpha$ ($X_G=100\%$) y NiSi ($X_G=95\%$) con una composición de los gases $\sim 60\%$ molar de H_2 . Sin embargo, en el catalizador NiSi la formación de carbono fue mucho menor presentando un alto nivel de estabilidad.

En principio, esto indicaría la potencialidad de la sílice como soporte para esta reacción.

En los catalizadores de Pt, se evidencia su mayor capacidad de ruptura para enlaces C-C, alcanzando conversiones casi totales a productos gaseosos a 400°C , que no son posibles con el Ni.

Estos resultados preliminares indican la importancia que desempeña el soporte y la naturaleza metálica.

Por este motivo se concluye que la utilización de un soporte de características neutras, de alta área superficial como SiO_2 , y el Pt como fase activa, es la mejor opción para estudiar la reacción de reformado de glicerol con vapor de agua.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

Referencias bibliográficas.

- [1] Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. Hirai, T., Ikenaga, N., Miyake, T., Suzuki, T. *Energy and Fuels* 19 (2005) 1761-1762.
- [2] Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor. Wang, C., Dou, B., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., Luo, T., Tan, C. *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 133–142.
- [3] Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts. Simonetti D.A., Kunkes E.L., Dumesic J.A. *Journal of Catalysis* 247 (2007) 298–306.
- [4] An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. Kunkes E. L., Soares R. R., Simonetti D. A., Dumesic J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 693–698.
- [5] Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. Liberatori, J.W.C., Ribeiro, R.U., Zanchet, D., Noronha, F.B., Bueno, J.M.C. *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 2, 197-204.
- [6] Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂. Dong, F., Suda, A., Tanabe, T., Nagai, Y., Sobukawa, H., Shinjoh, H., Sugiura, M., Descorme, C., Duprez, D. *Catalysis Today* 93-95 (2004) 827-832.
- [7] Reducibility of Ce_{1-x}Zr_xO₂: Origin of enhanced oxygen storage capacity. Dutta, G, Waghmare, U.V., Baidya, T., Hegde, M.S., Priolkar, K.R., Sarode, P.R. *Catalysis Letters* 108 (2006) 165-172.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

- [8] Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts Pompeo F., Santori G., Nichio N. N. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8912-8920.
- [9] Ni supported on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ used to catalyze glycerol steam reforming. Thyssen V. V., Maia T. A., Assaf E. M. *Fuel* 105 (2013) 358-363.
- [10] Characterization of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports modified with CeO_2 and ZrO_2 . Pompeo F., Gazzoli D., Nichio N. N. *Materials Letters* 63 (2009) 477-479.
- [11] Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable $t\text{-ZrO}_2$ at low temperature. Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T. *Powder Diffraction* 12 (1997) 96-98.
- [12] Effect of maltose for the crystallization of tetragonal zirconia. Zhu H. Y., Lui B., Shen M. M., Kong Y., Hong X., Hu Y. H., Ding W. P., Dong L., Chen Y. *Materials Letters* 58 (2004) 3107-3110.
- [13] Rietveld refinement of the structure of CeOCl formed in Pd/CeO_2 catalyst: Notes on the existence of a stabilized tetragonal phase of La_2O_3 in La-Pd-O system. Wolcyrz, M., Kepinski, L. *Journal of Solid-State Chemistry* 99 (1992) 409-413.
- [14] Powder data for metastable $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,84$ to $0,40$) solid solutions with tetragonal symmetry. Meriani, S., Spinolo G. *Powder Diffraction* 2 (1987) 255-256.
- [15] Effect of preparation method and redox treatment on the reducibility and structure of supported ceria-zirconia mixed oxide. Kozlov, A.I., Do H.K., Yezerets A., Andersen, P., Kung, H.H., Kung, M.C. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 417-426.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

- [16] Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A. *Catalysis Letters* 43 (1997) 219-228.
- [17] Oxidation activity and acidity of MoO₃-P₂O₅catalysts. Ai M., Suzuki S. *Journal of Catalysis* 30 (1973) 362-371.
- [18] Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers. Damyanova S., Grange P., Delmon B. *Journal of Catalysis* 168 (1997) 421-430.
- [19] Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. Scofield J. H. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 129-137.
- [20] In Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wagner, C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F.; Muilenberg G. E. Ed. Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minnesota, 1978.
- [21] Surface characterization of alumina-supported ceria. Shyu, J.Z, Weber W.H, Gandhi H.S. *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 4964-4970.
- [22] Oxidation state of cerium in cerium-based catalysts investigated by spectroscopic probes. Le Normand F., Hilaire L., Kili K., Krill G. and Mairet G. *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 2561-2568.
- [23] Surface interaction in the Pt/ γ -Al₂O₃ system IV. Additive effects of CeO₂ and MoO₃. Yao H. C. *Applications of Surface Science* 19 (1984) 398-406
- [24] Structural and redox properties of ceria in alumina-supported ceria catalyst supports. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Salamanca L. N., Velenzuela R.X, Conesa J.C, Soria J. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4038-4046.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

[25] Active centers of platinum-silica catalysts in hydrogenolysis and isomerization of *n*-pentane. Brunelle J. P., Sugier A., Le Page J. F. *Journal of Catalysis* 43 (1976) 273-291.

[26] Temperature Programmed Reduction. Hurst N., Gentry S., Jones A. *Catalysis Reviews* 24 (1982) 233-309.

[27] Temperature-Programmed Reduction for solid materials characterization. Jones A., Mc Nicol B. D. *Chemical Industries*, 24, H. Heinemann (1986).

[28] Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies. Villacampa, J. L., Royo, C., Romeo, E., Montoya, A., Del Angel, P., Monzón, A. *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 363-383.

[29] α -Alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: A TPR Study. Molina R., Poncelet G. *Journal of Catalysis* 173 (1998) 257-267.

[30] Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane. Roh H.S., Jun. K.W, Dong, W.S., Baek. Y.S, Park. S.E. *Catalysis Letters*, 74 (2001) 31-36.

[31] Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. Pompeo F., Gazzoli D., Nichio N. N. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2260-2268.

[32] Effect of the preparation method on the thermal stability of silica-supported nickel oxide as studied by EXAFS and TPR techniques. Clause O., Bonneviot L., Che M. *Journal of Catalysis* 138 (1992) 195-205.

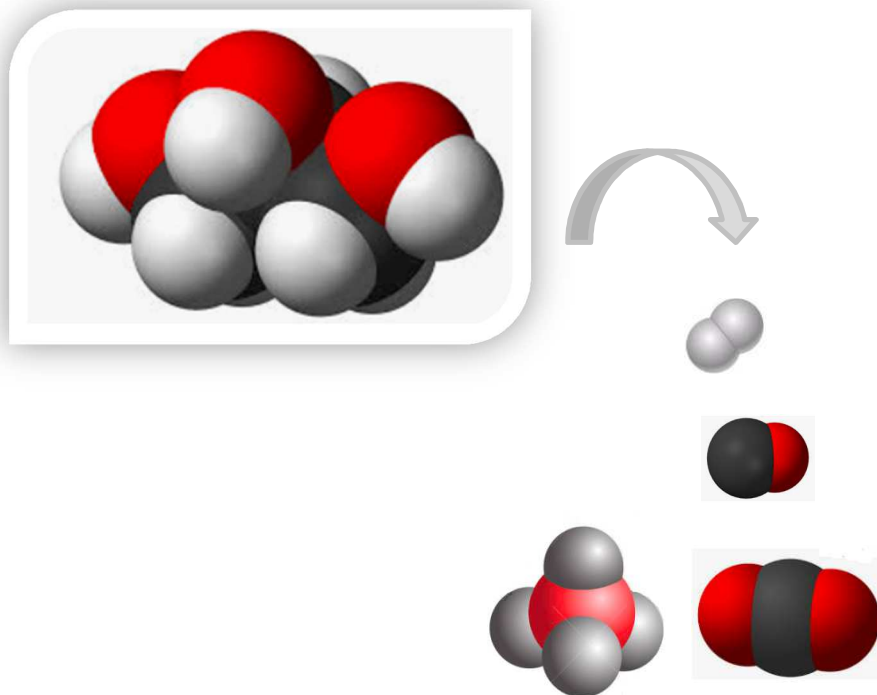
[33] Preparation of a Pt/SiO₂ Catalyst. Goguet A., Aouine M., F. J. Cadete, Santos Aires, De Mallmann A., Schweich D., and Candy J. P. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 135-144.

Capítulo IV.

Estudios preliminares con catalizadores de Ni y Pt

[34] Characterization of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: relationship between particle size and structure. Merlen E., Beccat P., Bertolini J. C., Delichere F., Zanier N., Didillon B. *Journal of Catalysis* 159 (1996)178-188.

CAPÍTULO V



Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

V. Contenido del capítulo.

En este capítulo, se presenta el estudio de las reacciones de reformado con vapor de agua de glicerol, 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, acetol y etilenglicol, con el objetivo de dilucidar la complejidad de reacciones que están presentes en el reformado del glicerol.

A partir del estudio de alcoholes de tres átomos de carbono (C3), más simples que el glicerol, se puede identificar la contribución de las reacciones de ruptura de los enlaces C-C frente a las reacciones de ruptura de los enlaces C-O.

En una primera etapa se realizó el reformado de los alcoholes: 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol y glicerol con el objetivo de determinar las diferencias en reactividad de estos alcoholes, e identificar los intermediarios de reacción para proponer los posibles caminos de reacción presentes en el reformado del glicerol.

Para confirmar los caminos de reacción propuestos para el glicerol se realizaron además los ensayos de reformado de acetol y etilenglicol, analizando la deposición de carbono presente durante estas reacciones para identificar caminos de reacciones laterales que conducen a la desactivación del catalizador por deposición de carbón.

V.1 Reformado de alcoholes C3: 1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3 propanodiol y glicerol.

Con el objetivo de determinar la presencia de intermediarios de reacción las reacciones de reformado con vapor de los alcoholes C3 (1-propanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3 propanodiol) fueron estudiadas empleando una temperatura de reacción y tiempo espacial inferiores a las utilizadas en las experiencias detalladas en el Capítulo IV.

En estas experiencias se trabajó a presión atmosférica con una masa de catalizador de 0,2 g, caudal de bombeo de la solución acuosa al 10% de glicerol de 0,15 cm³/min, lo que conduce a un tiempo espacial (τ) de $\sim 0,9$ min (que corresponde a WHSV ~ 65 h⁻¹) y una temperatura de reacción de 350°C. Se utilizó el catalizador de Pt soportado sobre SiO₂ (PtSi), el cual resulta un catalizador activo, selectivo y el más estable de los materiales preparados. Para las experiencias, el catalizador fue reducido desde temperatura ambiente hasta 500°C (10°min⁻¹) durante 1 hora en flujo de H₂ (30 cm³min⁻¹).

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

En estas condiciones de reacción, fue posible determinar la presencia de productos intermediarios, cuya identificación y cuantificación de los mismos, permitieron proponer un esquema de reacciones posibles.

En la Tabla V.1 se muestran los resultados del reformado con vapor de los diferentes alcoholes C3 utilizados. En la misma se presenta la conversión a productos gaseosos (X_G), la conversión a productos líquidos (X_L) y la distribución de productos gaseosos calculados en base seca para cada reactivo utilizado

Las expresiones para el cálculo de la conversión del glicerol a productos gaseosos (X_G) y líquidos (X_L) y la distribución de productos en fase gaseosa (X_i) son análogas a las descritas para el glicerol en la sección experimental del Capítulo III.

Reactivo	Temp (°C)	X_G (%)	X_L (%)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
				% mol/mol base seca			
1-Propanol	350	1	4	70	21	8	1
	650	37	1,5	72	7	4	17
2-Propanol	350	<1	21	65	32	2	1
	650	14	11	85	5	0,7	9,3
1,3-Propanodiol	350	35	13	48	37	11	4
	450	57	17	48	30	15	7
1,2-Propanodiol	350	32	43	49	36	14	1
	450	76	20	45	35	16	4
Glicerol	350	70	3	57	40	1	2
	450	85	0	62	27	10	1

Tabla V.1 Conversión de los alcoholes C3 a productos líquidos (X_L) y productos gaseosos (X_G) y distribución de productos en fase gaseosa (Información recolectada después de 2 horas de reacción).

Se puede observar que la reactividad de los alcoholes a 350°C sigue el orden: glicerol > 1,3-propanodiol > 1,2-propanodiol > 2-propanol > 1-propanol. Las conversiones más elevadas a productos gaseosos se obtuvieron con el reformado de polioles como glicerol (G), 1,2-propanodiol (1,2 PD) y 1,3-propanodiol (1,3 PD). Esto indica que la presencia de las funciones polioles incrementan la reactividad de la molécula y el rendimiento a productos gaseosos.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

En el reformado de 1-propanol (1P) y 2-propanol (2P), la conversión a productos gaseosos fue muy baja, alrededor de 1%, e incluso para el 2P permaneció muy baja con el aumento de la temperatura a 650°C.

Como se puede observar en la Tabla V.2, los principales productos líquidos obtenidos a partir del 1P y 2P fueron propanal y propanona respectivamente. Estos compuestos son los primeros intermediarios que aparecen por reacciones de deshidrogenación.

Los resultados indican que la etapa de deshidrogenación es más favorable para el 2P ($X_L = 21\%$), lo cual puede estar relacionado al grupo OH unido a un carbono secundario [1]. Esto señala las diferencias en la reactividad de una función alcohol primaria frente a una secundaria. En bibliografía se han reportado las diferencias que existen en las fuerzas de adsorción de aldehídos y cetonas [2], e indican que la adsorción es más fuerte para el propanal (aldehído) comparada con la adsorción de la propanona (acetona), y esto explicaría la menor actividad cuando se utiliza 1-propanol como reactivo (Tabla V.2).

Estas diferencias se mantienen aún cuando la temperatura se aumenta notablemente hasta 650°C.

Reactivo	Temp (°C)	X_L (%)	Productos identificados en fase líquida	% mol/mol
1-Propanol	350	4	Propanal	97
	650	1,5	Propanal	27
2-Propanol	350	21	Propanona (acetona)	98
	650	11	Propanona (acetona)	70

Tabla V.2. Distribución de productos en fase líquida para 1-propanol y 2-propanol como reactivos.

Si se comparan los resultados obtenidos con 1,3 PD y 1,2 PD como reactivos, se puede observar que (Tabla V.1) las conversiones a productos gaseosos son similares (35 vs. 32% respectivamente), sin embargo, las diferencias se observan en la conversión total debido a conversiones a productos líquidos muy distintas (Tabla V.3).

La conversión a productos líquidos fue mucho mayor con 1,2 PD como reactivo a 350°C ($X_L = 43\%$) que con 1,3 PD ($X_L = 13\%$).

También se observaron diferencias en la distribución de productos líquidos. Los principales productos líquidos obtenidos a partir del 1,2 PD fueron: 1-hidroxipropan-2-ona (acetol) > 2,3-epoxi-1-propanol

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

(glicidol) > 2-hidroxiopropanal > 2-oxopropanal, mientras que a partir del 1,3 PD se obtuvieron etanol y etanal (acetaldehído) como productos principales.

Reactivo	Temp (°C)	X _L (%)	Productos identificados en fase líquida	% mol/mol
1,3 propanodiol	350	13	Etanal (acetaldehído)	23
			Etanol	73
	450	17	Etanal (acetaldehído)	12
			Etanol	88
1,2 propanodiol	350	43	1-hidroxiopropan-2-ona (acetol)	38
			2,3-epoxi-1-propanol (glicidol)	31
			2-hidroxiopropanal	29
			2-oxopropanal	1
	450	20	1-hidroxiopropan-2-ona (acetol)	14
			2,3-Epoxi-1-propanol (glicidol)	17
			1-propanol	4
			2-oxopropanal	64

Tabla V.3 Distribución de productos en fase líquida para 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol como reactivos.

En los resultados que se muestran en la Tabla V.1 se puede observar que el glicerol como reactivo se convierte a 350°C principalmente en productos gaseosos ($X_G = 70\%$), siendo muy baja la conversión a productos líquidos ($X_L = 3\%$).

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

Reactivo	Temp (°C)	X _L (%)	Productos identificados en fase líquida	% mol/mol
Glicerol	350	3	1,3-dihidroxiopropan-2-ona	27
			1-hidroxiopropan-2-ona (acetol)	12
			2-oxopropanal	19
			2,3-dihidroxiopropanal	6
			1,2-etanodiol (etilenglicol)	7
			2-hidroxi-etanal	23

Tabla V.4 Distribución de productos en fase líquida para glicerol como reactivo.

La identificación y cuantificación de los productos líquidos se muestra en la Tabla V.4. Los principales productos obtenidos fueron: 1,3-dihidroxiopropan-2-ona > 2-hidroxi-etanal > 2-oxopropanal > 1-hidroxiopropan-2-ona (acetol) > 1,2-etanodiol (etilenglicol) > 2,3-dihidroxiopropanal.

Cabe destacar que durante el reformado de glicerol se determinó la presencia de hidroxi-aldehídos, mientras que durante el reformado de los alcoholes más simples se obtuvieron aldehídos como intermediarios (propanal, etanal).

Dado que el mayor interés de este estudio es determinar las reacciones principales y laterales del reformado con glicerol, en las Figuras V.1 y V.2 se muestran la variación de los productos de reacción con la temperatura. Se puede observar que a 350°C, la mezcla de gases producida tiene una relación molar H₂/CO=1,5, muy próximo a 1,33 que corresponde a la reacción de descomposición del glicerol (RV.1)

Descomposición del glicerol



A 450°C, el CO disminuye mientras que el CO₂ aumenta. Este cambio de selectividad podría explicarse por una mayor contribución de la reacción de WGS (RV.2).

Reacción de Water-Gas Shift



Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

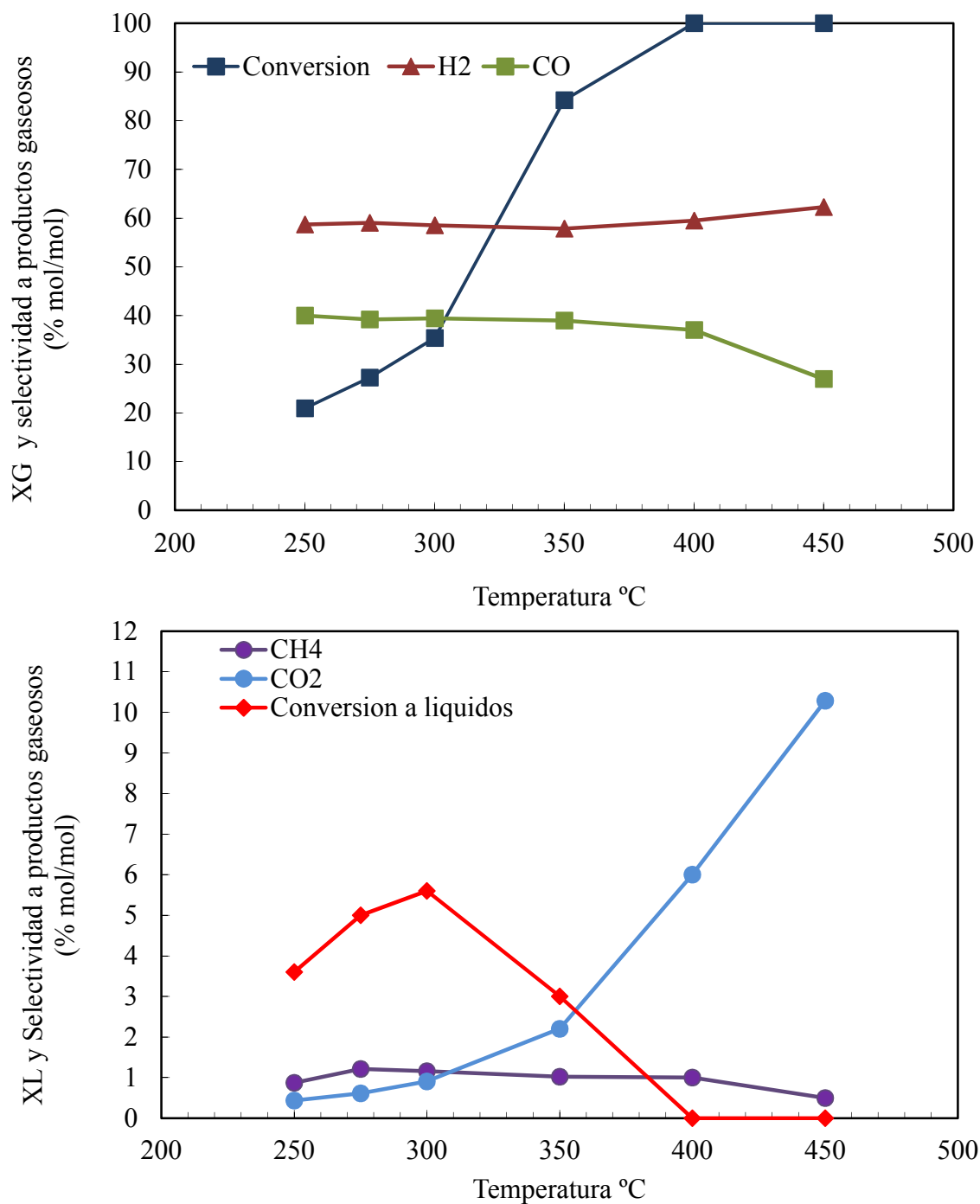


Figura V.1 Efecto de la temperatura de reacción. Condiciones operativas: masa de catalizador de 0,2 g, caudal de bombeo de solución acuosa al 10% de glicerol de 0,15 cm³/min, $\tau \sim 0,9$ min.

La Figura V.2. muestra que la 1,3-dihidroxi-2-propanona disminuye en mayor proporción que 2,3-dihidroxi-propanal, lo que indica que el aumento de temperatura favorece la reactividad de la cetona

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

(1,3-dihidroxi-2-propanona). También se observa que 1-hidroxipropan-2-ona (acetol, AC) aumenta con la temperatura y el 1,2 etanodiol (EG) siempre se mantiene muy bajo.

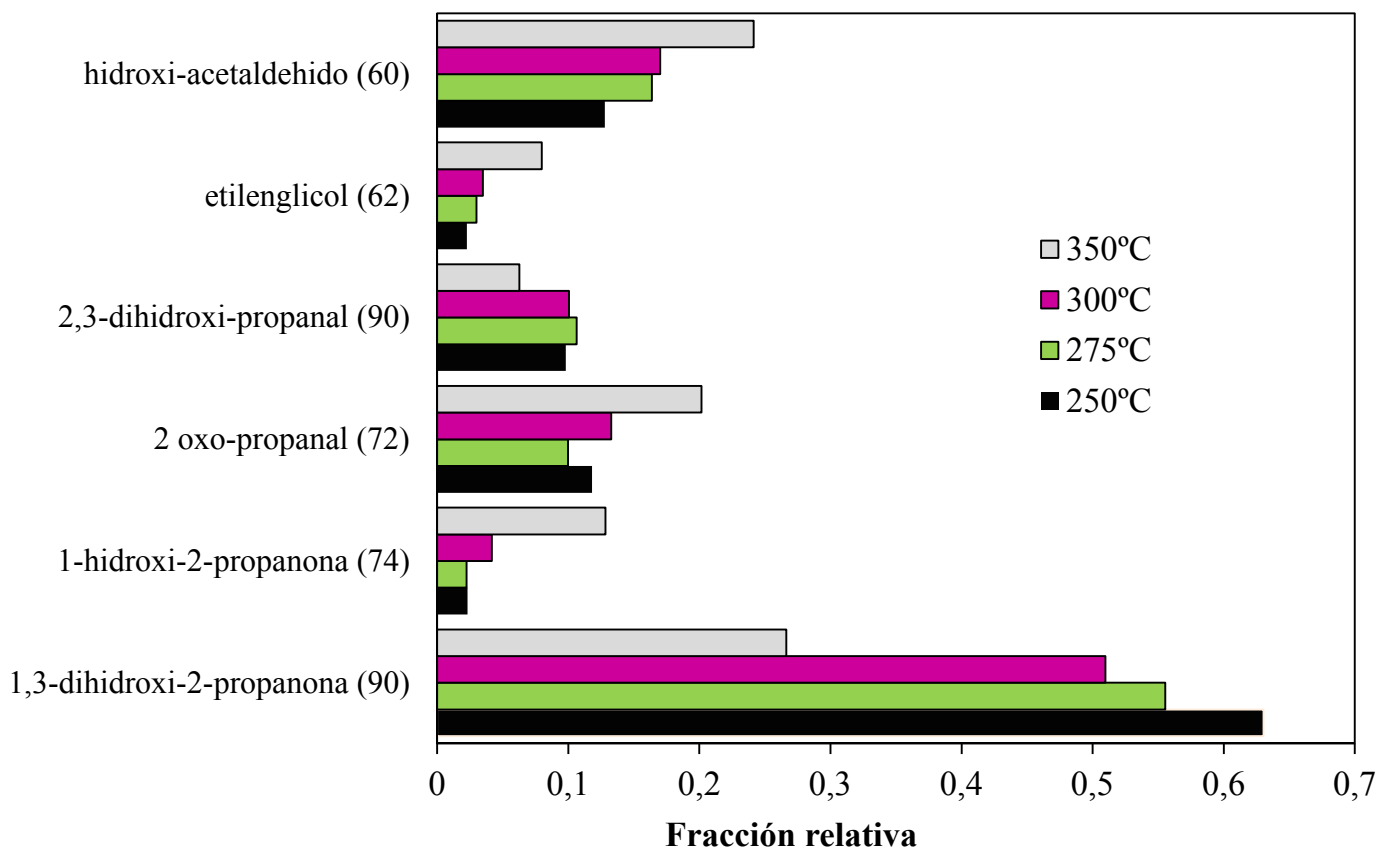


Figura V.2 Variación de la distribución de productos líquidos de reacción. Condiciones operativas: masa de catalizador de 0,2 g, caudal de bombeo de solución acuosa al 10% de glicerol de 0,15 cm³/min, $\tau \sim 0,9$ min.

Entre paréntesis se indica el peso molecular del compuesto.

Se realizaron también ensayos complementarios empleando acetol (AC) y etilenglicol (EG) como reactivos, en las mismas condiciones que el reformado de glicerol.

La conversión del acetol (AC) a productos gaseosos fue muy baja ($X_G=5\%$) mientras que la conversión a productos líquidos fue de 95%. En la fase líquida fueron identificados como productos principales el glicidol y varios polietilenglicoles de más de 3 átomos de C.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

La experiencia con AC mostró en la primera hora de reacción una muy rápida caída de actividad. Esto podría ser explicado por la formación de compuestos como el glicidol que resultan intermediarios o precursores de la formación de coque.

El reformado del etilenglicol ó 1,2-etanodiol (EG) en las mismas condiciones que el reformado de glicerol fue significativamente opuesto al AC. La conversión a productos gaseosos fue 70%, obteniendo una relación molar H_2/CO de 1,6 que es muy cercana a la relación teórica de la reacción de descomposición del EG (1,5). La conversión del EG a productos líquidos fue baja, $X_L = 12\%$, siendo el metanol y 2-hidroxietanal los productos principales. En contraste con el reformado de AC, el catalizador durante el reformado de EG mantiene prácticamente constante su actividad durante el mismo tiempo de reacción.

Para observar la evolución de la actividad catalítica durante las primeras horas de reacción, y determinar los niveles de caída de la conversión, se representa en la Figura V.2 el coeficiente de actividad “ a ”. Definiendo este coeficiente de actividad en el tiempo “ a ”, según la siguiente expresión:

$$a = \frac{\text{conversión a "t" h de reacción}}{\text{conversión inicial}} \quad \text{Ec. V.1}$$

En la Figura V.3 sólo se muestran 1,2 PD, 1,3 PD, EG y G, debido a que fueron los reactivos que alcanzaron mayores niveles de conversión a 350°C.

Se puede observar una disminución significativa de coeficiente “ a ” para la reacción con 1,2 PD y 1,3 PD, mientras que la actividad del glicerol (G) disminuye pero mucho menos durante el mismo tiempo de reacción. Se destaca que la mayor estabilidad se obtiene con el EG.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

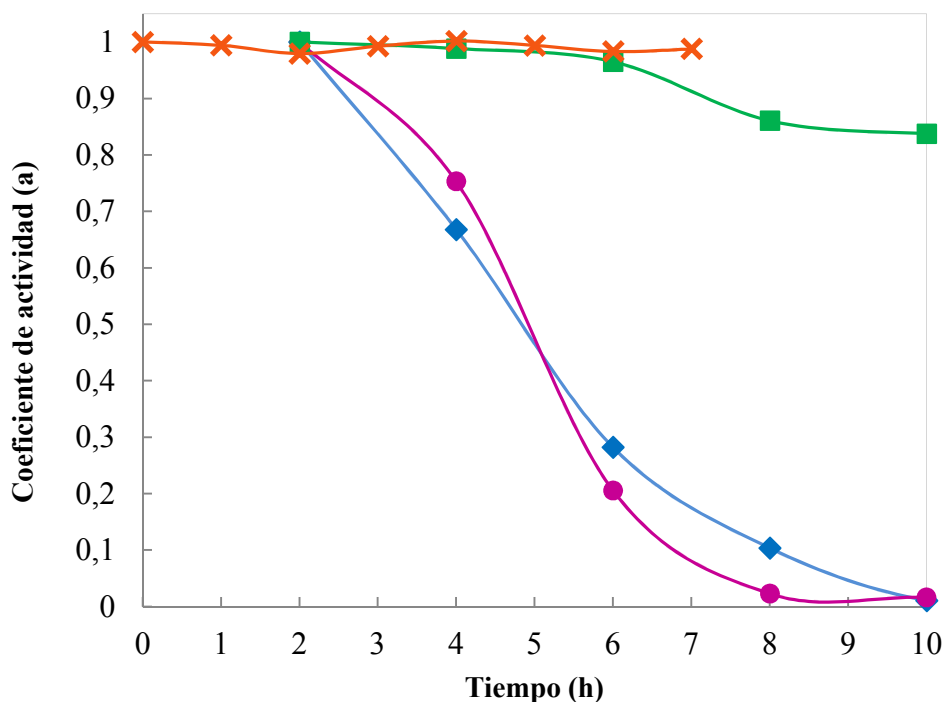


Figura V.3 Resultados de actividad para 1,2-propanodiol (♦), 1,3-propanodiol (●), 1,2-etanodiol (x) y glicerol (■) versus el tiempo de reacción.

V.1.1 Esquemas de reacción.

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias de reacción mostradas en la sección anterior, se pueden proponer algunos esquemas de reacción.

❖ *1-propanol (1P) y 2-propanol (2P)*

En el esquema de la Figura V.4 se puede apreciar que durante la reacción con vapor del 1P y 2P (en el rango de 350°C a 650°C) no hay productos de reacciones de ruptura de los enlaces C-C sino que los productos provienen de reacciones de deshidrogenación.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

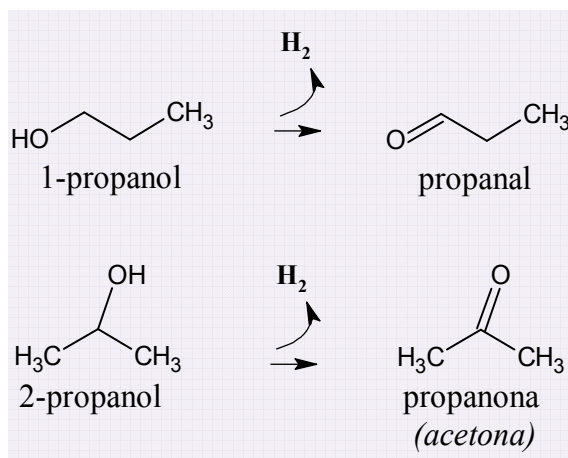


Figura V.4 Esquema de reacción para la deshidrogenación de 1-propanol (1P) y 2-propanol (2P).

❖ *1,2-pronanodiol (1,2 PD)*

Para 1,2 PD (Figura V.5), las reacciones consecutivas de deshidrogenación conducirían a la formación de 2-oxopropanal y una posterior ruptura de los enlaces C-C conducirían a la formación de CO y CH₄. Esta podría ser la ruta principal de producción de gases. La ausencia de propanona entre los productos de reacción indicaría que no se ven favorecidas las reacciones de ruptura de enlaces C-O.

Debido a la tautomería ceto-enólica, en una primera etapa el acetol puede ser convertido en su forma enólica, y subsecuentemente por la reacción de epoxidación se podría obtener glicidol. Pero debido a que el glicidol tiene una fuerte tendencia a polimerizar también comienzan a formarse compuestos más pesados. Esto indicaría que cuando se detecta glicidol en los productos de reacción, se ven favorecidas reacciones laterales que conducen a la formación de coque y seguramente producirán la desactivación del catalizador.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

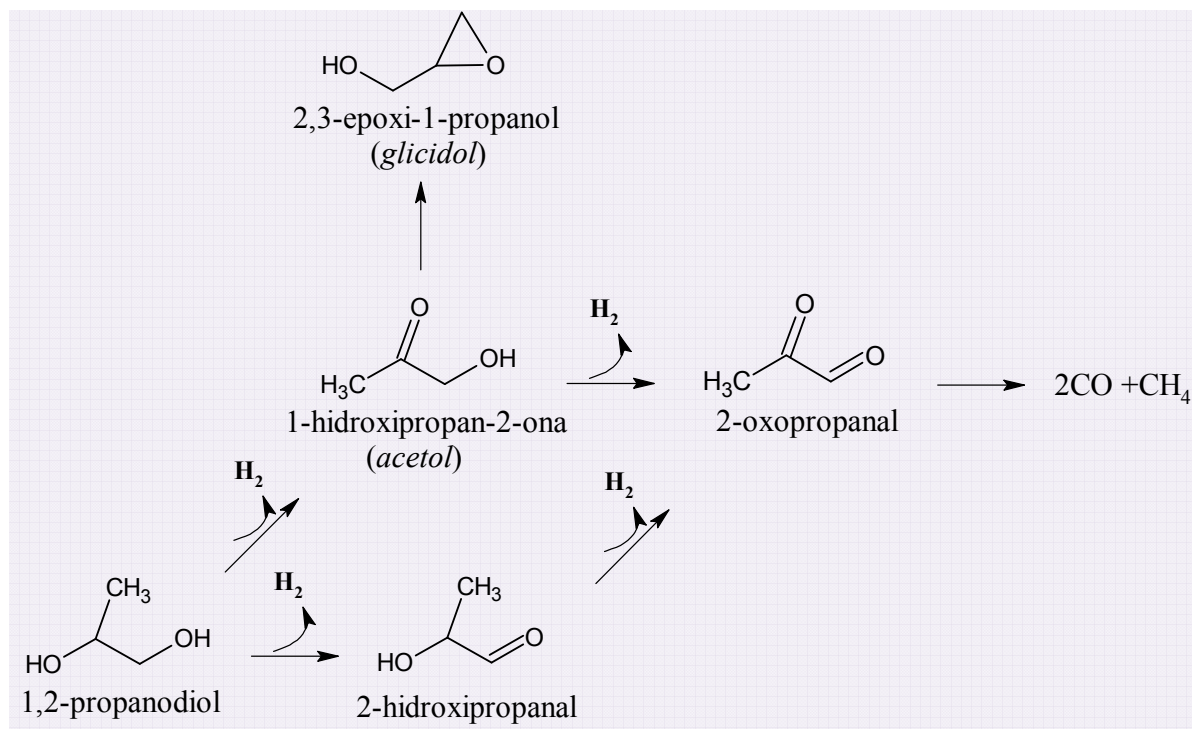


Figura V.5 Esquema de reacción para la deshidrogenación de 1,2-propanodiol (1,2 PD).

Cuando la temperatura de reacción aumenta de 350°C a 450°C , se puede observar un incremento marcado en la conversión a productos gaseosos, y además aumenta el contenido de 2-oxopropanal en la fase líquida. Estos resultados permitirían establecer que el 2-oxopropanal representa el intermediario principal para la producción de gases.

❖ *Acetol (AC)*

Por otra parte, en la reacción con vapor de agua y acetol, fueron identificados como productos en fase líquida el 2-oxopropanal y el glicidol. La presencia de 2-oxopropanal indicaría que es el intermediario de la producción de gases ($X_G=5\%$) y el glicidol es producto de reacciones laterales.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

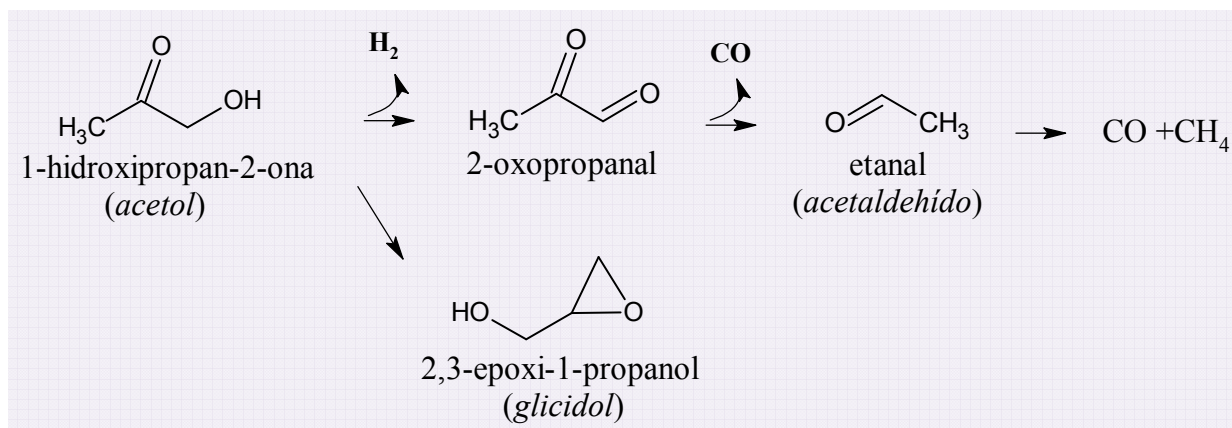


Figura V.6 Esquema de reacción propuesto para el reformado con vapor de agua del acetol.

❖ 1,3 propanodiol (1,3 PD)

Cuando se realizó la reacción con vapor de 1,3 PD, la conversión a productos líquidos fue baja (13% a 350°C) y los principales compuestos líquidos identificados fueron etanol y etanal (acetaldehído). De la misma manera que la presencia de propanal podría inhibir la deshidrogenación del 1P, la fuerte adsorción superficial del acetaldehído también podría reducir la actividad catalítica.

Las reacciones involucradas podrían ser las propuestas en el esquema de la Figura V.7.

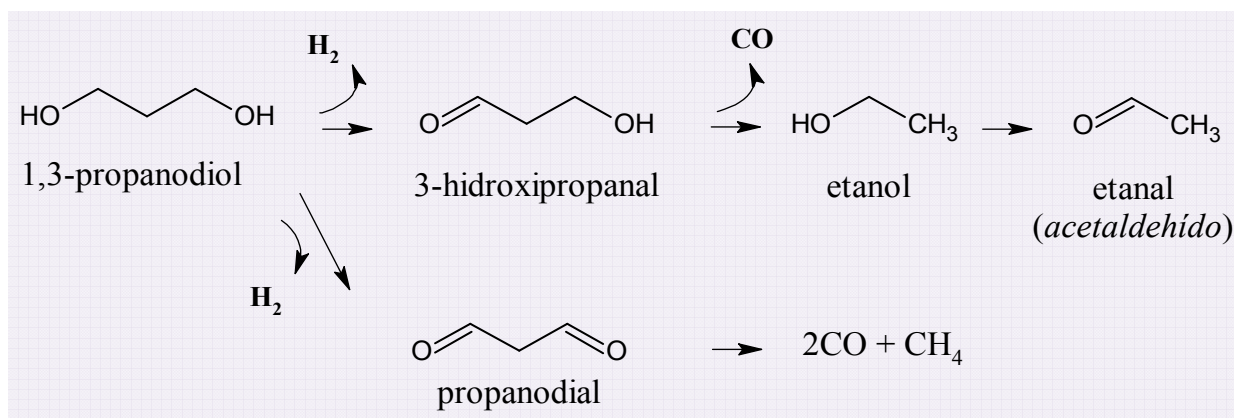


Figura V.7 Esquema de reacción para la deshidrogenación del 1,3-propanodiol (1,3 PD).

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

❖ *Etilenglicol (EG)*

Las reacciones involucradas durante el reformado en fase vapor del etilenglicol se muestran en el esquema propuesto en la Figura V.8, en la cual el 2-hidroxietanal y el metanol fueron los productos principales identificados en fase líquida. La vía de reacciones para obtener gases es la proveniente de la primera etapa de deshidrogenación, ya que la vía posterior a la deshidratación o reacciones de ruptura de enlaces C-O conduciría al acetaldehído que puede adsorberse fuertemente sobre el catalizador y causar su desactivación.

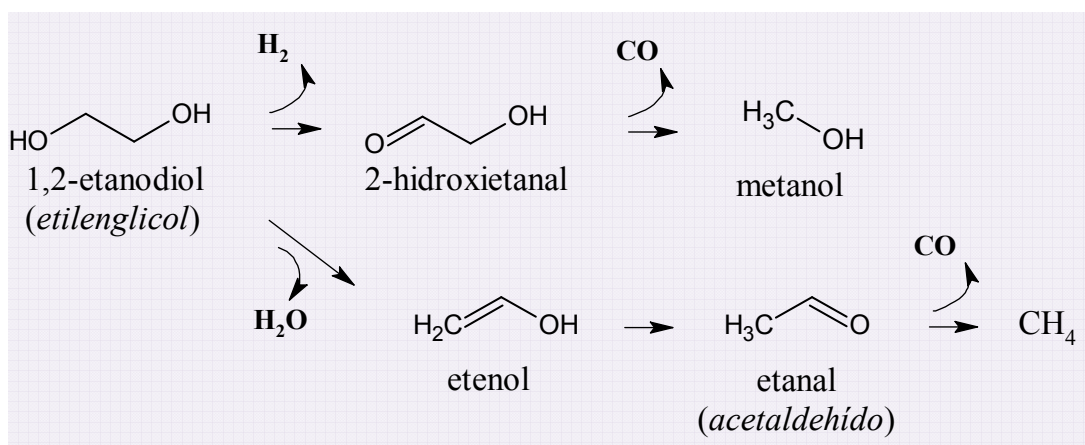


Figura V.8 Esquema de reacción propuesto para el reformado con vapor del etilenglicol.

V.2 Caminos de reacción para el glicerol.

Durante el reformado de glicerol en fase vapor los principales productos intermediarios fueron 1,3-dihidroxiopropan-2-ona y 2,3-dihidroxiopropanal [3].

De acuerdo a los resultados obtenidos, a partir de este punto pueden ocurrir dos caminos de reacción, los cuales están indicados en la Figura V.9 como [I] y [II].

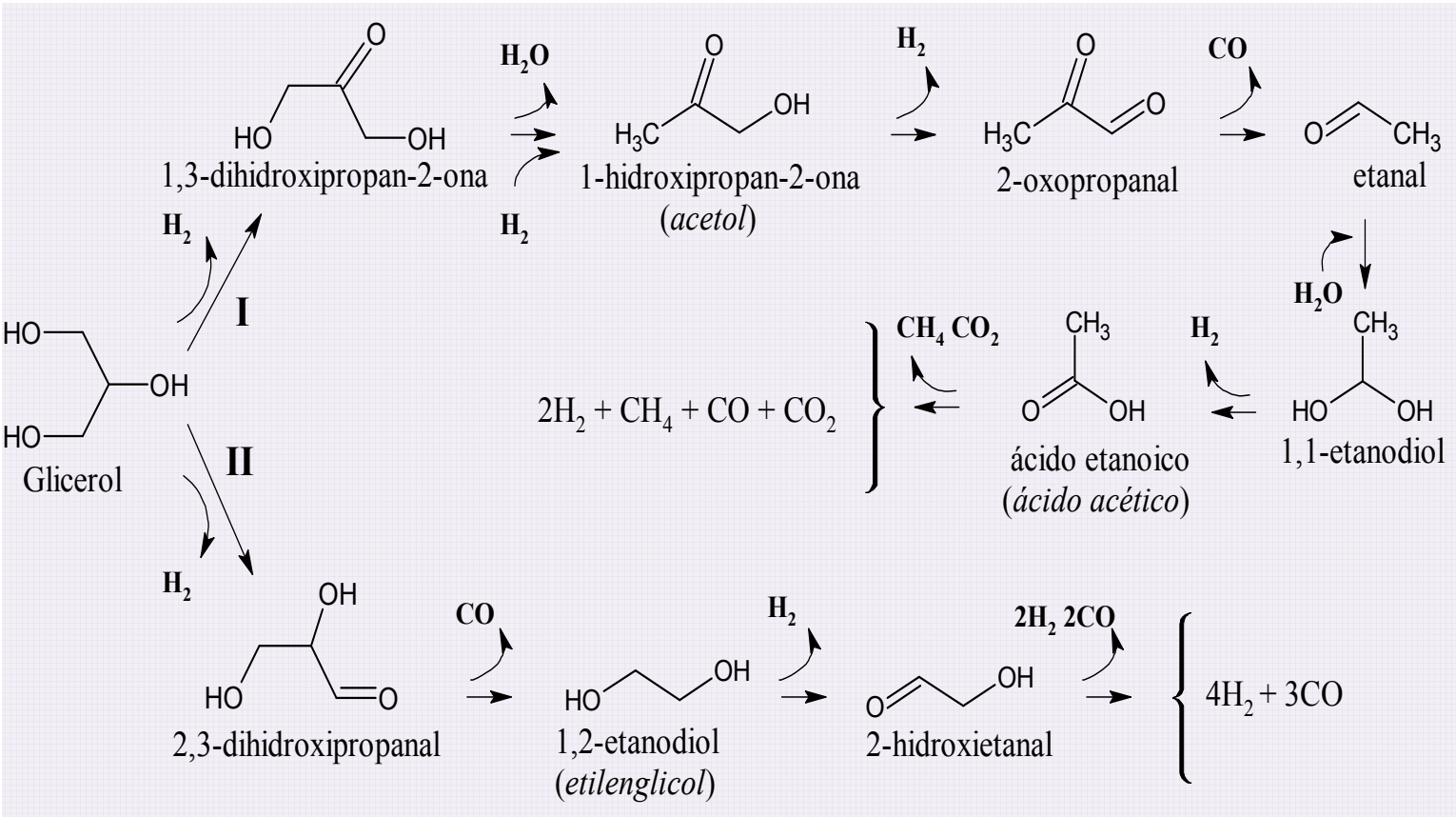


Figura V.9 Caminos de reacción para la producción de H_2 a partir del reformado con vapor del glicerol.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

El camino de reacción [I] comienza con una primera reacción de deshidrogenación del glicerol, y posteriormente a partir del 1,3-dihidroxiopropan-2-ona por reacción ruptura de enlace C-O se obtiene 1-hidroxiopropan-2-ona (acetol), el cual a través de una etapa subsecuente de deshidrogenación conduce a la formación de 2-oxopropanal. Recién a partir de este punto comenzarían las etapas de ruptura de los enlaces C-C combinadas con rupturas de enlaces C-O.

El camino de reacción [II] no involucra reacciones de ruptura C-O o reacciones de deshidratación, pero involucra principalmente reacciones de ruptura de enlaces C-C alternadas con reacciones de deshidrogenación, produciendo finalmente H_2 y CO.

De acuerdo a los resultados mostrados en esta Tesis, entre los intermediarios de reacción, la cantidad obtenida de 2,3-dihidroxiopropanal en los productos de reacción fue menor, lo cual indica una velocidad relativamente más alta de las reacciones del camino de reacción [II] con respecto a las reacciones del camino [I].

La baja producción de CO_2 y CH_4 podría ser atribuida a la baja contribución del camino de reacción [I], además de la baja contribución de las reacciones de water gas shift y metanación.

La presencia de acetol indica que el 1,3-dihidroxiopropan-2-ona sufre reacciones de ruptura de enlace C-O. Sin embargo, debido al bajo contenido de CH_4 , es posible establecer que las reacciones de ruptura del enlace C-C, características del camino de reacción propuesto [II], predominan sobre las reacciones de ruptura del enlace C-O.

En consecuencia el camino principal que conduce del glicerol a productos gaseosos involucra reacciones de ruptura de los enlaces C-C sobre alcoholes primarios tales como 2,3-dihidroxiopropanal, 1,2-etanodiol y 2-hidroxietanal.

V.3 Reacciones laterales que conducen a la formación de coque: Análisis por TPO/TGA y Microscopia Raman in-situ.

Los análisis de TPO/TGA permitieron determinar la cantidad de carbono depositado y la temperatura de quemado de los mismos. Comparando las muestras pos-reacción de las reacciones con vapor del 1,2 PD y 1,3 PD se pudo observar que la muestra pos-reacción correspondiente al 1,3 PD tuvo un contenido de carbón ligeramente mayor que la muestra correspondiente al 1,2 PD (1,7% p/p vs. 1,3% p/p) lo cual es consistente con la similar desactivación observada en ambas experiencias (Figura V.3).

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

Para la muestra pos-reacción del 1,3 PG, la curva de la derivada primera del cambio de peso obtenido por TPO/TGA (Figura V.10), muestra que hay dos picos de quemado de carbón: el primero a 300°C con una pérdida de peso de 1% p/p y el segundo a 500°C con una pérdida de peso de 0,7% p/p. El primer pico puede ser asignado a carbón amorfo de baja interacción, mientras que los depósitos quemados a 500°C pueden asignarse a carbón con mayor interacción y una estructura más ordenada. Dado que, entre los productos de la reacción con vapor del 1,3 PG había mayor contenido de acetaldehído, se podría señalar que el acetaldehído es el precursor de los depósitos de baja interacción. En la muestra pos-reacción del 1,2 PG solo se observa en la Figura V.10 un pico de quemado en la zona de 500°C. De acuerdo a los intermediarios identificados, se podría señalar que el acetol y el glicidol son los precursores de estos depósitos de mayor interacción.

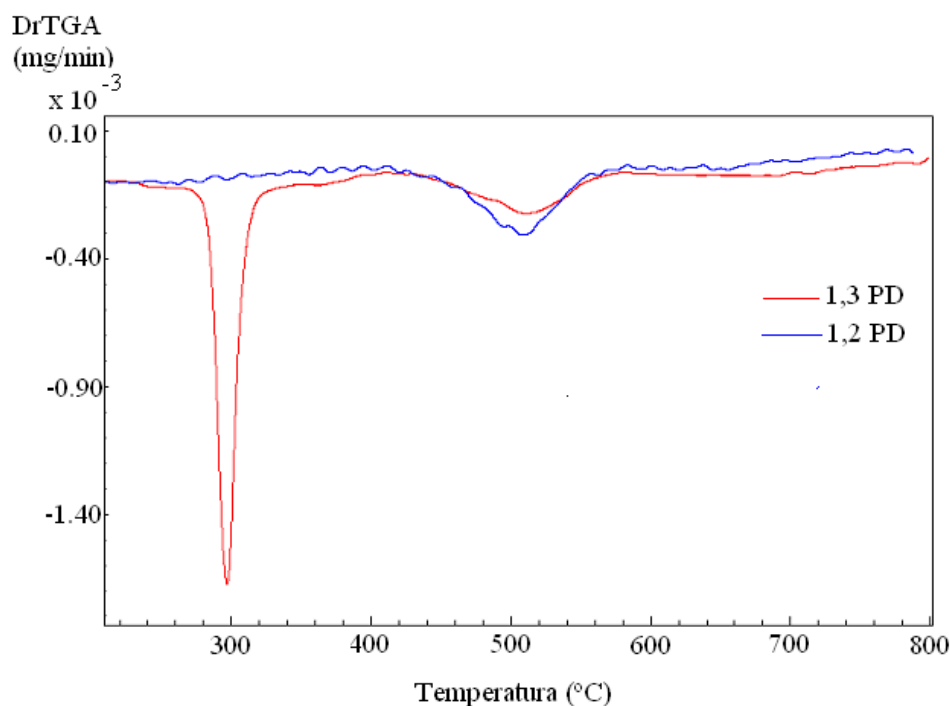


Figura V.10 Diagrama TGA/TPO para muestras pos reacción de 1,3PD y 1,2 PD.

En la Figura V.11 se comparan los contenidos de carbón para las muestras pos-reacción del EG y G. Se observa que en la muestra pos-reacción del EG el contenido de carbón es muy bajo, 0,6 % p/p, con una temperatura de quemado de 500°C. Esto es consistente con la alta estabilidad determinada durante todo el tiempo de reacción.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

La muestra pos-reacción del glicerol tuvo un contenido de carbón mayor, 2% p/p, con una temperatura de quemado del mismo de 500°C.

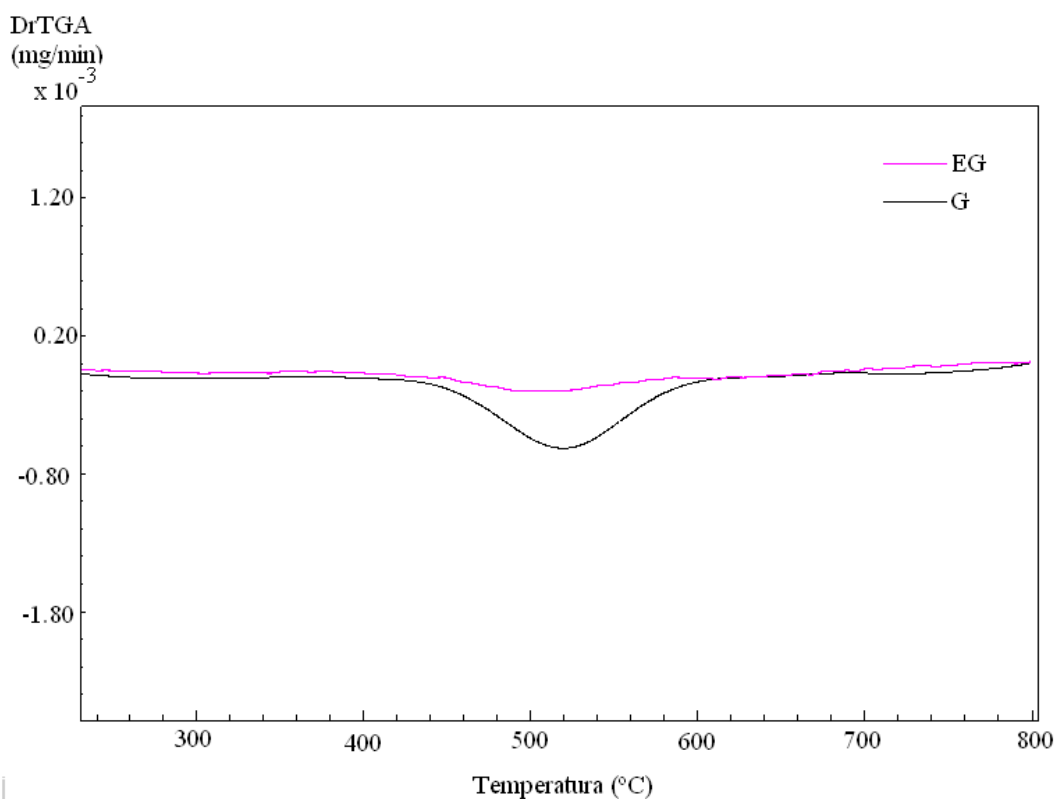


Figura V.11 Diagrama TGA/TPO para muestras pos reacción de EG y G.

La presencia de carbón también puede analizarse por Espectroscopía Raman, una técnica ampliamente utilizada en el análisis de carbón cristalino, nanocristalino y amorfo.

Los espectros Raman de todos los materiales carbonosos exhiben sus picos característicos de primer orden en la región comprendida entre 1000 y 1800 cm^{-1} para energías de excitación no visible e infrarrojo. Para los materiales grafiticos, esa región se refiere a las bandas D (carbono Desordenado) y G (carbono Grafitico), donde la banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) es atribuida a la elongación de los enlaces sp^2 de los átomos de carbono pertenecientes tanto a anillos como a cadenas, la banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) y la D' (1600 a 1630 cm^{-1}) se debe a los modos de relajación de los átomos de carbono sp^2 de los anillos. El origen de las bandas D y D' en los materiales carbonosos está relacionado con el desorden (carbón amorfo) de la red de carbonos que conforman la estructura del grafito. Por lo tanto, en las muestras pos-reacción resulta de interés analizar la región comprendida entre 1000 y 1800 cm^{-1} [4], [5].

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

La Figura V.12 muestra los resultados del espectro Raman de las especies de carbón formadas después del reformado con vapor de glicerol, acetol y etilenglicol a 450°C. No hay señales de carbón para la muestra pos-reacción del EG. Se puede observar que en el catalizador usado durante el reformado de AC y G las señales Raman que aparecen a 1360 y 1610 cm^{-1} son típicas de los depósitos de carbón no-cristalino. Esto es una evidencia que el AC es el principal intermediario en la formación de coque y que esto provoca la posterior desactivación del catalizador.

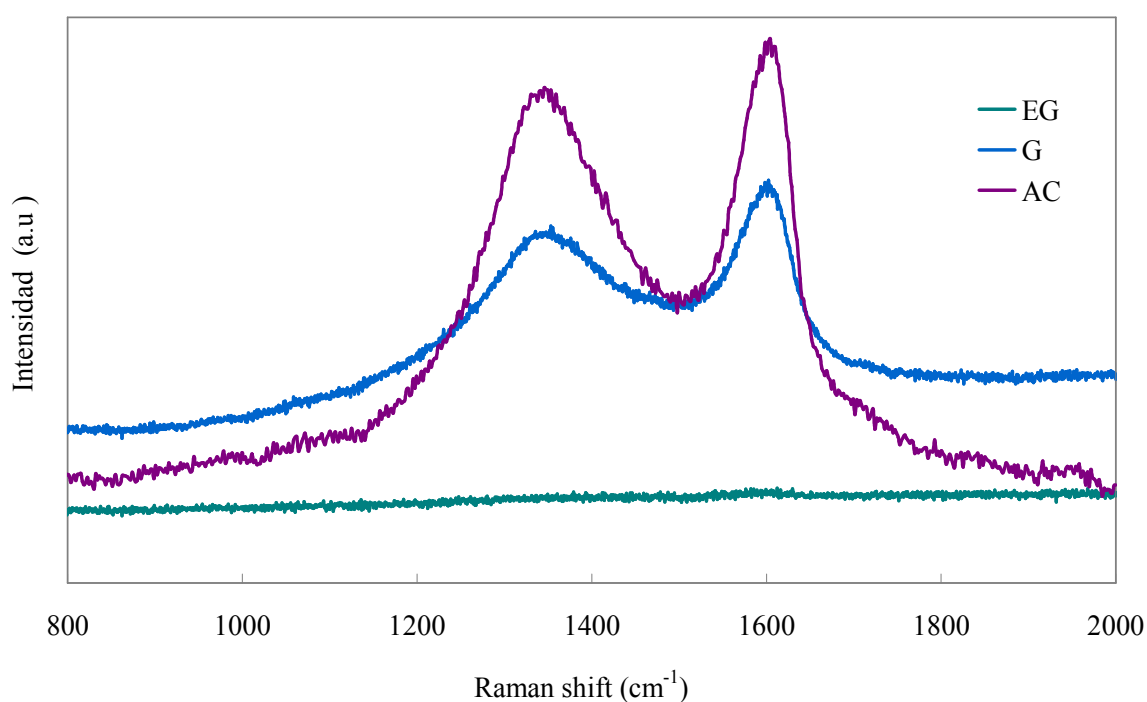


Figura V.12 Espectro Raman de las especies de carbono formadas después del reformado con vapor del glicerol (G), acetol (AC) y etilenglicol (EG) a 450°C.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

V.4 Conclusiones parciales del capítulo

A partir de los resultados obtenidos se pudo establecer la ausencia de ruptura de los enlaces C-O y C-C en un alcohol secundario y se determinó que la presencia de intermediarios de reacción con la función aldehído desactivan el catalizador debido a la fuerte adsorción sobre los sitios metálicos. La presencia de hidroxi-aldehídos promueve la ruptura de los enlaces C-C favoreciendo el camino de reacción para la producción de gases.

El camino de reacción a través del cual se produce acetol a partir del glicerol es por medio de reacciones de ruptura del enlace C-O sobre el sitio metálico o de deshidratación sobre los sitios ácidos del soporte, y el acetol es el intermediario responsable de posteriores reacciones laterales que conducen a la desactivación.

Por el contrario, el camino de reacción principal para la obtención de productos gaseosos a partir del reformado de glicerol involucra reacciones de ruptura de los enlaces C-C de alcoholes primarios tales como el 2,3-dihidroxipropanal para obtener etilenglicol.

Hasta aquí los resultados obtenidos con catalizadores de Pt preparados a partir de SiO₂ comercial demostraron la influencia positiva del carácter neutro del soporte para la obtención de hidrógeno, ya que debido a esta propiedad de la sílice, se promueven principalmente las reacciones de deshidrogenación y de ruptura de enlaces C-C sobre los sitios metálicos para formar H₂ y CO.

En esta etapa del trabajo han quedado establecidas las características necesarias del catalizador para la producción de hidrógeno a partir del reformado en fase vapor del glicerol. Por un lado la importancia de las propiedades neutras del soporte que evitan las reacciones de deshidratación, pero además la importancia del Pt que permite conducir la reacción a tan bajos niveles de temperatura debido a su capacidad para favorecer las reacciones de ruptura C-C del glicerol.

Capítulo V.

Estudio de las reacciones principales y laterales del reformado con vapor del glicerol

Referencias bibliográficas

- [1] Investigation of the effects of molecular structure on oxygenated hydrocarbon steam reforming. Xun H.; Gongxuan L. *Energy & Fuels* 23 (2009) 926-933.
- [2] Hydrogenation of carbonylic compounds: Part I: Competitive hydrogenation of propanal and acetone over noble metal catalysts. van Druten G.; Ponc V. *Applied Catalysis A* 191 (2000) 153-162.
- [3] Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts. Pompeo F.; Santori G.; Nichio N. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8912-8920.
- [4] Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. Saito R.; Takeya T.; Kimura T.; Dresselhaus G.; Dresselhaus M. *Physical Review B* 46 (1992) 1804-1811.
- [5] Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes. Pimenta M.; Jorio A., Brown S, Souza Filho A., Dresselhaus G., Hafner J., Lieber C., Saito R., Dresselhaus M. *Physical Review B* 64 (2001) 41401R.

CAPÍTULO VI



Catalizadores de Pt sobre
soportes de base carbonosa

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

VI. Contenidos del capítulo.

En el presente capítulo se muestran los resultados del estudio de la preparación, caracterización y evaluación del comportamiento catalítico de catalizadores de Pt (con 2% p/p de Pt) empleando soportes de base carbonosa. Se incluyó como referencia un catalizador Pt/SiO₂ con el mismo contenido de Pt.

Los soportes de base carbonosa preparados son fundamentalmente compositos de SiO₂-C que poseen como características principales elevada superficie específica, mesoporosidad y no presentan sitios ácidos superficiales que promuevan reacciones de deshidratación que producen los precursores de coque.

En la primera parte del capítulo se presentan los métodos de preparación de los soportes y de los catalizadores, y posteriormente los resultados de caracterización de los mismos mediante distintas técnicas tales como TPR, TPO, TEM, XPS, Raman, entre otras.

Al final, se presentan los resultados correspondientes al comportamiento catalítico, al análisis de estabilidad de los catalizadores, tratando de correlacionarlos con la caracterización de los materiales.

VI.1 Preparación de los soportes

Los soportes de base carbonosa fueron preparados por co-gelificación de TEOS (TEOS, SILBOND 40–AKZO Chemicals) y una resina fenólica (RL 43003, ATANOR S.A.). El material obtenido fue calcinado a 1500°C (a 5°C.min⁻¹) durante 3 horas en atmósfera reductora [1] y el soporte se denominó como SiC. Para obtener otro soporte carbonoso con menor contenido de Si, el SiC obtenido es posteriormente tratado con una solución de HF 20%p/p durante 30 minutos, luego lavado con agua destilada, para finalmente eliminar el H₂F₆Si residual por calentamiento a 400°C [1]. Este soporte fue denominado C.

El estudio del efecto de las variables de preparación sobre las características de los soportes forma parte del desarrollo de la tesis doctoral del Ing. Martín Nicolás Gatti.

Además de los soportes carbonosos mencionados, se utilizó SiO₂ comercial, Degussa (Aerosil 200) como soporte de referencia.

Los soportes utilizados, indicando su denominación, se muestran en la Tabla VI.1

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Soporte	Denominación
SiO ₂ comercial Aerosil 200	Si
SiO ₂ -C	SiC
C proveniente del SiO ₂ -C	C

Tabla VI.1 Denominación y composición de los soportes preparados.

VI.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores Pt soportados sobre SiC y C fueron preparados por impregnación con H₂PtCl₆ (Aldrich) en una solución de etanol a 60°C durante 12 horas. Los sólidos obtenidos fueron secados a 120°C durante 12 horas y calcinados en flujo de aire a 300°C durante 2 horas. La temperatura de calcinación fue elegida teniendo en cuenta que la descomposición del H₂PtCl₆ ocurre por debajo de 250°C y que la descomposición del PtCl₂ se produce a 300°C [2].

La preparación se realizó de manera de obtener un contenido de Pt del 2% p/p en el sólido final.

La preparación del catalizador Pt/SiO₂ fue realizada según se ha detallado en la sección IV.3.2 del Capítulo IV de esta tesis.

En la Tabla VI.2 se muestran todos los catalizadores preparados y estudiados en esta sección con su correspondiente denominación.

Catalizador	Me (%p/p)	Denominación
Pt/SiO ₂	2	PtSi
Pt/SiO ₂ -C	2	PtSiC
Pt/C	2	PtC

Tabla VI.2 Denominación y composición de los catalizadores preparados.

VI.3 Caracterización de los soportes

La composición de los soportes SiC y C fue determinada mediante análisis de TPO/TGA a 800°C. La pérdida de peso registrada para el soporte SiC fue de 32% p/p, lo que correspondería a una relación másica C/Si ~ 1, y a una relación atómica C/Si = 2,35.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

El soporte C, que fue preparado a partir del compuesto SiC mediante la eliminación de parte de la sílice a través del ataque ácido con HF, registra una pérdida de peso del 85%p/p, lo que correspondería a una relación másica C/Si ~ 12 .

Esto indica que el tratamiento con HF durante su preparación no eliminó el Si completamente.

La caracterización textural de los soportes fue realizada mediante medidas de adsorción-desorción de N₂.

Los análisis texturales involucraron las medidas de área superficial específica, la determinación de la distribución del tamaño de poros, el volumen total de poros y los valores de volumen de micro y mesoporos.

Las muestras fueron pretratadas en vacío en dos etapas de 1 hora a 100 y 300°C.

La distribución de tamaño de poros fue calculada a partir de las curvas de adsorción de cada isoterma usando el modelo propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH), asumiendo un modelo de poro tipo “slit”. La misma fue determinada en el rango de 36-30000 Å, usando la técnica de intrusión de mercurio.

Como se puede observar en la Figuras VI.1, tanto el soporte SiC como el C presentan una distribución de poros muy estrecha centrada en 250 Å para SiO₂-C y 200 Å para C.

El soporte comercial de SiO₂, como ya se ha indicado en capítulos previos, es un material no poroso.

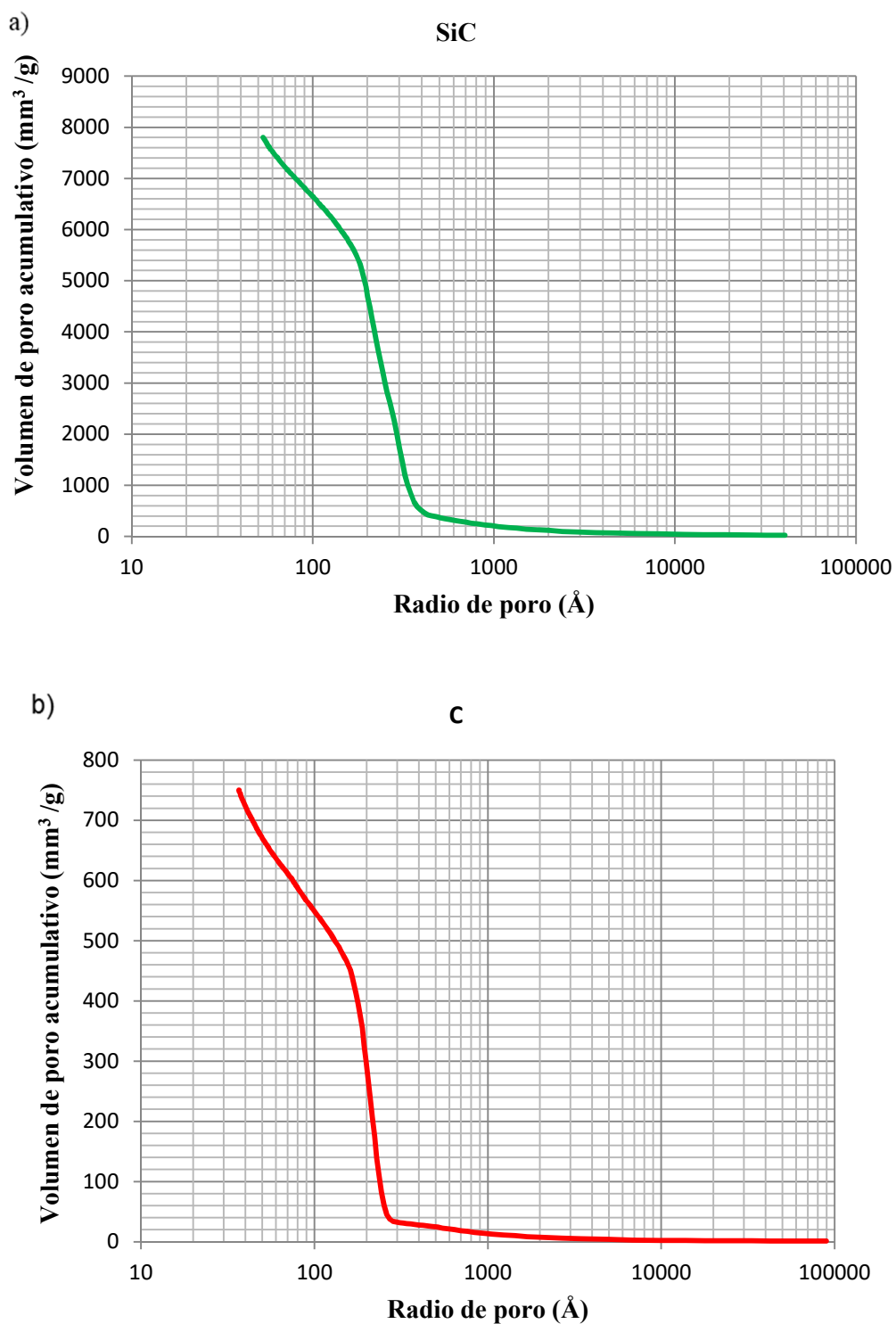


Figura VI.1 Resultados de porosimetría por intrusión de mercurio. Distribución acumulada del tamaño de poro, volumen de poro vs. radio de poro de a) SiC y b) C.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

El área superficial específica BET de los soportes SiO₂-C y SiO₂ es de 255 m²g⁻¹ y 180 m²g⁻¹ respectivamente (Tabla VI.3). Mientras que el área superficial específica del soporte C resultó ser mucho más elevada, 1140 m²g⁻¹. Este valor es similar al que presentan los carbones comerciales. Sin embargo, la principal diferencia es que los carbones comerciales presentan generalmente una distribución amplia de radios de poro, mientras que el soporte C presenta una estrecha distribución de mesoporos centrada en 200 Å.

La superficie de microporos (S_{micro}) y el volumen de microporos (V_{micro}) fueron estimados usando el método “t-plot”, mientras que la superficie de mesoporo (S_{meso}) fue calculada restando S_{micro} a S_{BET}

En la Tabla VI.3 se presentan los resultados de la caracterización textural de los soportes.

Soportes	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Radio de poro (Å)
Si	180	0,76	--
SiC	255	0,40	250
C	1140	2,00	200

Tabla VI.3 Resultados de caracterización textural de los soportes.

El punto de carga cero (PZC) fue determinado por titulación usando el Modelo Keithley 616 con electrodos de calomel Metrohom y soluciones de KCl como electrolito. Tanto el soporte SiC como el C presentan un valor cercano a 7, lo que permitiría emplear métodos de preparación de catalizadores de Pt tanto por intercambio catiónico como aniónico, con cualquier precursor metálico. Por el contrario, el soporte SiO₂ presenta un valor de PZC ~2, indicando que este soporte actúa sólo como intercambiador catiónico.

En los soportes de base carbonosa también resulta interesante determinar e identificar los grupos oxigenados superficiales debido a que estos afectan las propiedades ácidas superficiales. La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica que permite cuantificar la cantidad de grupos superficiales oxigenados monitoreando la señal de CO₂ y CO provenientes de la descomposición de estos grupos. Las medidas de TPD fueron realizadas desde 50°C hasta 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ en flujo de Ar. Las cantidades de CO y CO₂ desorbidas o liberadas se muestran en la Tabla VI.4.

Soportes	mmol CO ₂ /g	mmol CO/g
Si	n.d	n.d
SiC	0,15	0,6
C	0,20	3,0

Tabla VI.4 Resultados de los análisis de TPD

Se puede observar que las cantidades de CO y CO₂ liberadas son muy bajas comparadas con datos reportados por otros autores como Fraga y colab. [3], que estarían indicando que los soportes SiO₂-C y C presentan bajas concentraciones de grupos oxigenados superficiales.

El CO₂ es producido por los grupos oxigenados menos estables térmicamente y más ácidos, mientras que el CO proviene de grupos más estables y menos ácidos presentes en la superficie del carbón. En el esquema de la Figura VI.2 se muestran las temperaturas y la asignación a los diferentes grupos oxigenados superficiales según Rodríguez-Reinoso [4].

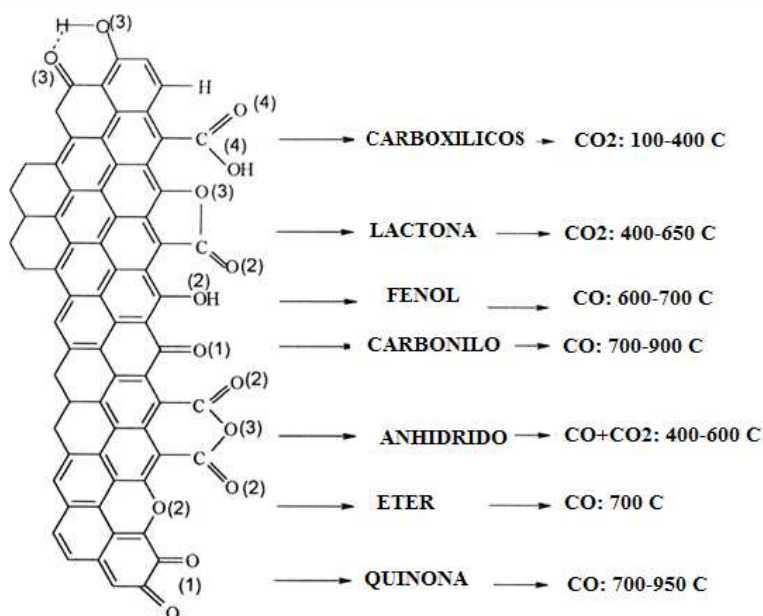


Figura VI.2 Asignación de grupos oxigenados superficiales en función de la temperatura de eliminación de CO y CO₂.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Para el soporte SiC, se observa en la Figura VI.3 que la evolución de CO₂ tiene 2 señales principales, una en el rango de 100 a 250°C que correspondería a la presencia de grupos carboxílicos y la otra a 650°C que correspondería a grupos lactona.

Respecto de la evolución de CO se observa un pico principal a 800°C, lo cual corresponde a descomposición de grupos quinona, seguido por otro pico a 550°C que podría asignarse a grupos anhídridos. Estos resultados indican que la mayoría de los grupos oxígeno superficiales del soporte han sido removidos con el tratamiento térmico de calcinación en atmósfera reductora.

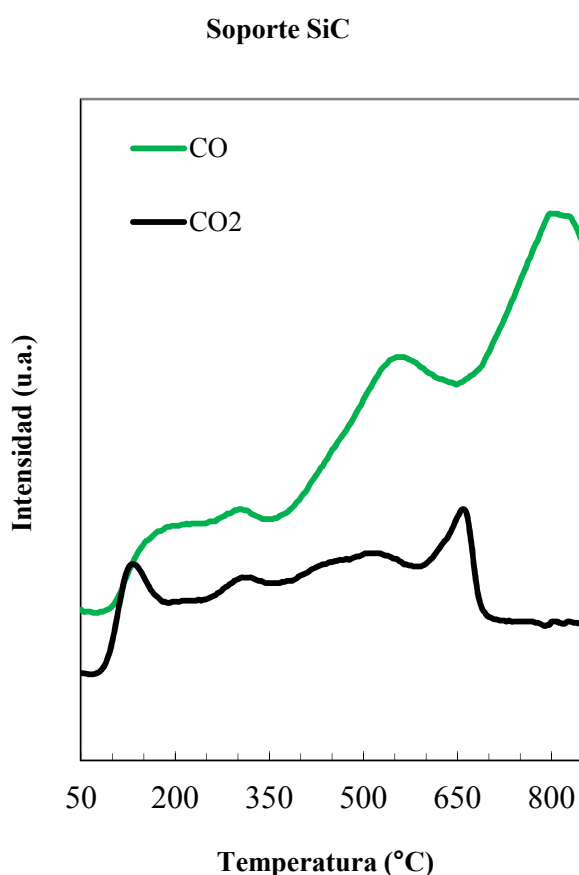


Figura VI.3 Resultados de análisis de TPD en Ar para el soporte SiC fresco

En la Figura VI.4 se puede observar para el soporte C una señal de CO en el rango de temperaturas de 700 a 900°C que correspondería a grupos carbonílicos, mientras que la señal de CO₂ es muy baja en casi todo el rango de temperaturas. Para este soporte C las cantidades de sitios oxigenados totales aumentaron respecto al SiC debido fundamentalmente a la cantidad de CO, siendo la señal a ~780°C mucho mayor para el soporte C que para el soporte SiC.

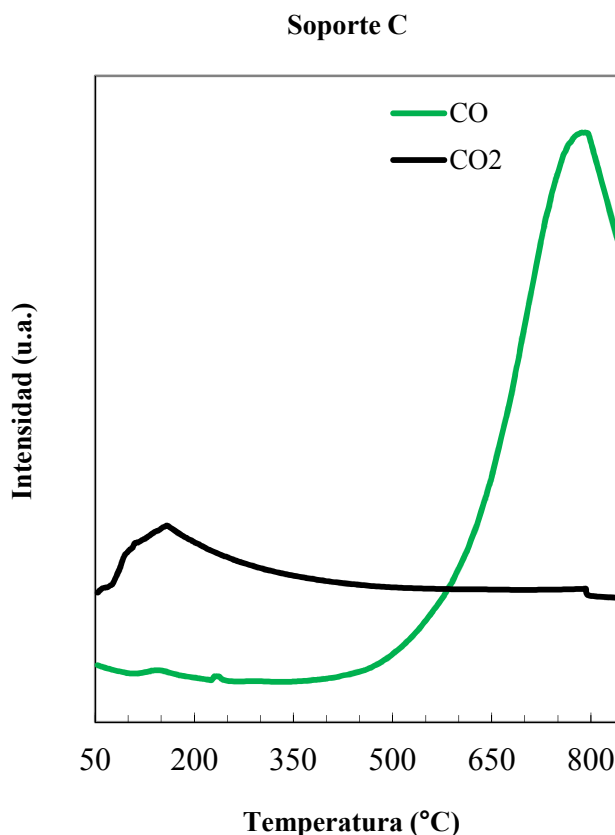


Figura VI.4 Resultados de análisis de TPD en Ar para el soporte C fresco

En resumen, los resultados de los soportes SiC y C muestran que ambos materiales presentan baja concentración de grupos oxídicos superficiales lo cual es razonable considerando el tratamiento de calcinación en atmosfera inerte (1500°C durante 3 horas) que removi6 estos grupos.

En el soporte C se destaca algo m1s de CO a altas temperaturas, pr6ximas a 800°C, que corresponder1a a grupos quinona. Esto indicaría que el tratamiento con HF provoca cierta oxidaci6n superficial originando grupos carbon1licos, pero sin originar grupos carbox1licos.

Los resultados de difracci6n de rayos X (DRX) se muestran en la Figura VI.5. Se observa que los difractogramas de los soportes SiC y C son muy similares.

En ellos se puede observar la presencia de una banda amorfa entre $2\theta = 15^\circ$ y 30° característica del SiO₂ [5, 6]. La se1al observada a $2\theta = 43,7^\circ$ es asignada al plano (1 0 0) de la fase hexagonal del carbono gr1fita (◊) [1, 6], tambi6n pueden observarse los picos

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

a $2\theta = 28,0^\circ, 26,4^\circ, 35,7^\circ, 41,4^\circ, 60,0^\circ$ y $71,9^\circ$ los cuales corresponden a los planos (0 0 4 8), (0 1 1), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) del carburo de silicio (Δ) (JCPDS 29-118, JCPDS 29-129) [7, 8]. Los picos correspondientes a la fase hexagonal del carbono grafítico (1 0 2), (0 0 4) y (1 0 3) a $2\theta = 51,0^\circ, 54,5^\circ$ y $59,0^\circ$ respectivamente no pudieron ser distinguidos. Esto podría deberse a la formación de carbono turbostrático. En la literatura, se ha reportado que el carbono turbostrático es un carbono grafítico cuyos planos estructurales están rotados y trasladados con respecto a su conformación normal. La presencia de carbono turbostrático provoca un desplazamiento de los picos a valores angulares de 2θ más bajos y, en este caso, ellos podrían superponerse con la banda amorfa de la sílice [9].

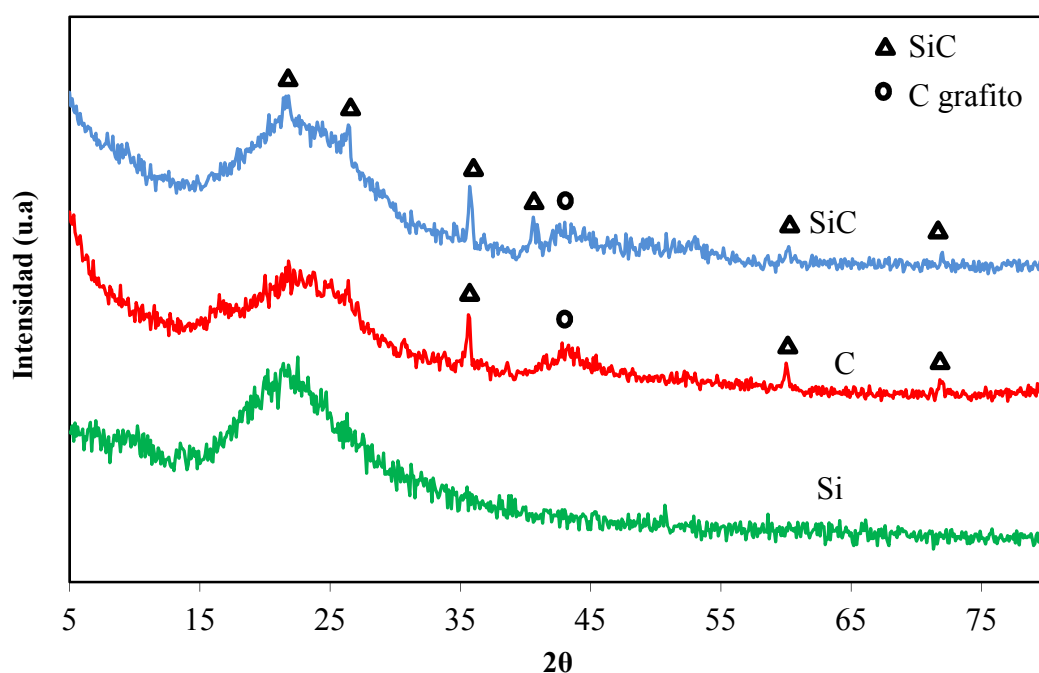


Figura VI.5 Figuras de DRX de los soportes $\text{SiO}_2\text{-C}$, C y SiO_2 .

La determinación de las propiedades ácido-base de los soportes es muy importante, tal como quedó demostrado en el Capítulo V. Para SiC y C se determinó la acidez mediante una determinación indirecta utilizando la reacción test de descomposición catalítica del isopropanol (IP). La temperatura de reacción es de 260°C y en la Tabla VI.5 se muestran los resultados de conversión del isopropanol ($X_{\text{IP}} \%$) para los soportes SiC, C y Si.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Soportes	X_{IP} (%)	Selectividad (%)		
		S_A	S_P	S_D
Si	5	93	7	0
SiC	6	47	51	2
C	24	3	96	1

Tabla IV.5 Resultados de la reacción de descomposición de isopropanol a 260°C. X_{IP} (%): conversión de isopropanol, S_A (%): selectividad a acetona, S_P (%): selectividad a propileno, S_D (%): selectividad a di-isopropiléter.

Se puede observar que para los soportes SiC y Si se obtienen bajas conversiones de isopropanol ($X_{IP} \sim 5\text{-}6\%$), lo cual es una evidencia de una concentración muy baja de sitios activos superficiales. Para el soporte SiC, la selectividad a propileno y acetona es similar ($\sim 50\%$ cada una), lo cual indica la presencia de sitios básicos y de sitios ácidos débiles de Lewis.

El soporte C presentó la actividad más elevada, lo cual demuestra el mayor número de sitios activos superficiales. También presentó una selectividad elevada a propileno (96%) indicando una contribución mayor de los sitios ácidos fuertes de Lewis o sitios ácidos de Brønsted.

La presencia de muy bajas cantidades de di-isopropiléter, para todos los soportes, indica una concentración baja de sitios ácidos fuertes de Lewis.

VI.4 Caracterización de los catalizadores

El contenido de Pt de los catalizadores fue determinado por espectrometría de absorción atómica (AAS). Se utilizó el método de la curva de calibración, con patrones estándar preparados en el laboratorio. El equipo utilizado fue espectrofotómetro IL Model 457 con un solo canal y doble haz. Las fuentes de luz utilizadas fueron lámparas de monocátodo hueco. Los resultados del contenido metálico de los catalizadores PtSiC, PtC y PtSi, fueron 1,9 %p/p, 1,8 %p/p y 2 %p/p respectivamente, muy cercanos al valor nominal.

A partir de los resultados de microscopia de transmisión electrónica (TEM) (Figuras VI.6 a VI.8) se pudo observar que las partículas metálicas del catalizador PtSiC están muy dispersas con un diámetro promedio d_{va} de alrededor de 1,4 nm (Figura VI.6). La

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

dispersión metálica observada en el catalizador PtC fue similar, con un tamaño promedio de partícula $d_{va} = 1,5$ nm (Figura VI.7), mientras que el catalizador PtSi presentó una menor dispersión metálica, con un tamaño promedio de partícula $d_{va} = 2,2$ nm (Figura VI.8).

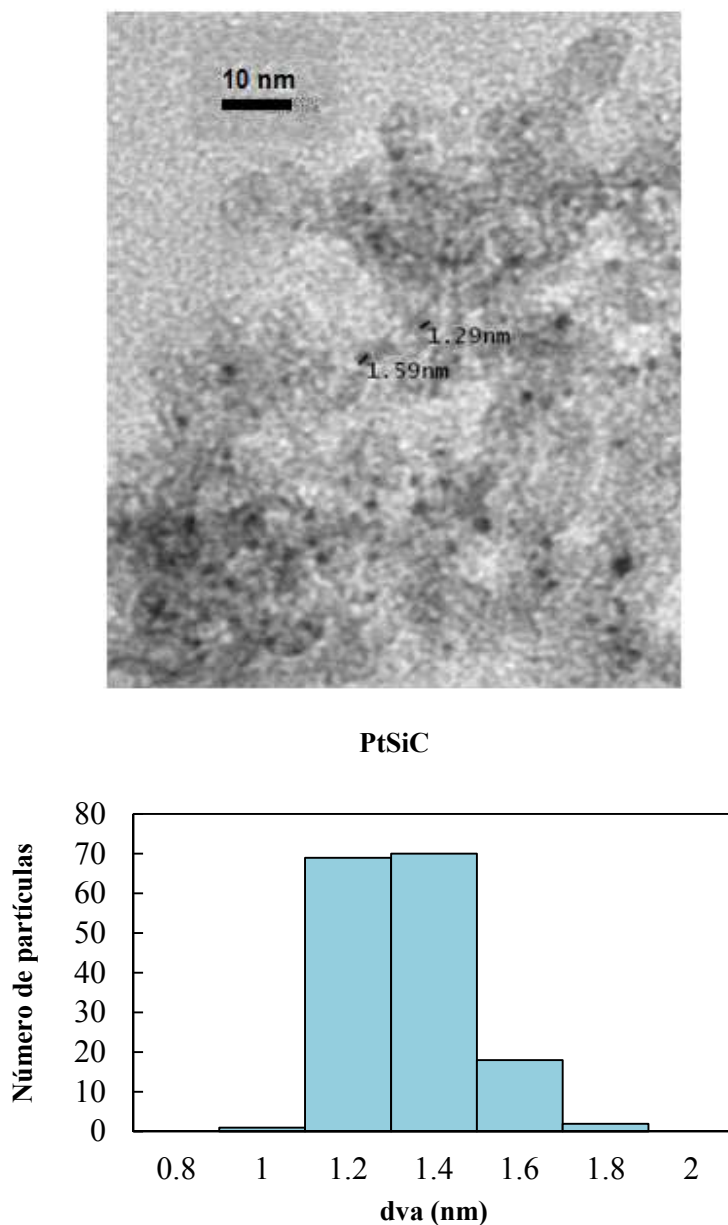
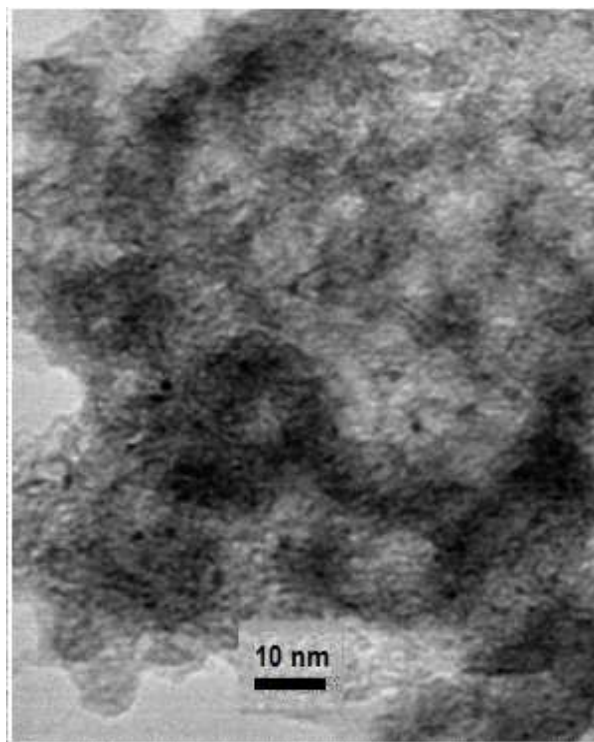


Figura VI.6 Distribución de tamaño de partícula determinada por microscopia de transmisión electrónica (TEM) del catalizador PtSiC.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa



PtC

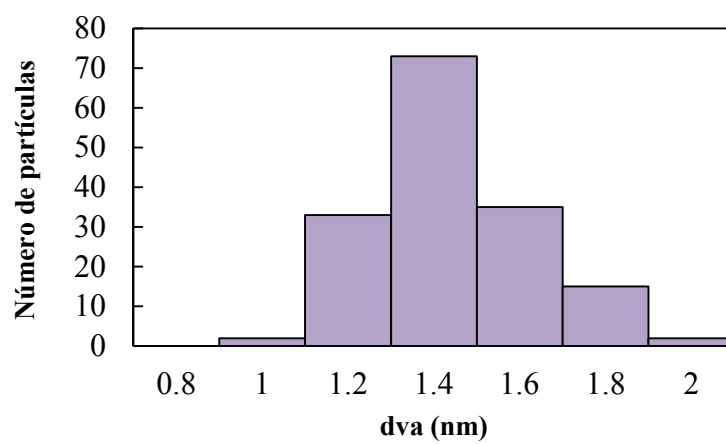


Figura VI.7 Distribución de tamaño de partícula determinada por microscopia de transmisión electrónica (TEM) del catalizador PtC.



PtSi

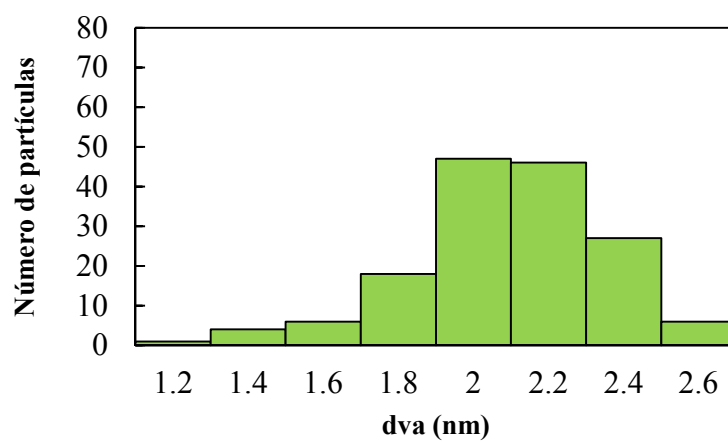


Figura VI.8 Distribución de tamaño de partícula determinada por microscopia de transmisión electrónica (TEM) del catalizador PtSi.

En la Tabla VI.6 se presentan los resultados de caracterización por TEM de los sistemas mencionados previamente.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Catalizador	Diámetro de partícula d_{va} (nm)	Dispersión (%)
PtSi	2,16	50
PtSiC	1,37	78,8
PtC	1,49	72,5

Tabla VI.6 Diámetro de partícula obtenido por TEM y dispersión metálica determinada a partir de la ecuación $D(\%) = [C_1/d_{va}] \cdot 100$ donde C_1 para el Pt = 108.

Para catalizadores metálicos soportados sobre materiales carbonosos es importante determinar la estabilidad térmica del soporte. Yu. I. Matatov-Meytal y colab., caracterizaron dos temperaturas típicas durante el proceso de quemado de carbones: la temperatura de “activación” del carbón, T_c y la temperatura “quemado”, T_g [10]. La temperatura más baja (T_c) corresponde a la temperatura a la cual el oxígeno ataca la superficie del carbón y comienza la oxidación superficial, también conocida como temperatura de activación del carbón. Y la temperatura más alta (T_g) corresponde a la oxidación del carbón estructural, también llamada temperatura de gasificación del carbón. Los perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO) de los soportes SiC y C se muestran en la Figura VI.9. Se pueden observar los valores de T_c y T_g a partir de los resultados de TPO. En la muestra PtC se observa un valor de $T_c = 460^\circ\text{C}$ y un valor de $T_g = 500^\circ\text{C}$, mientras que para la muestra PtSiC el valor de $T_c = 520^\circ\text{C}$ y de $T_g = 640^\circ\text{C}$. A fines comparativos, se preparó un catalizador con el mismo contenido de Pt empleando un soporte de C comercial como referencia. Se puede observar en la Figura VI.9 que, para el Pt/C comercial, las temperaturas son $T_c = 360^\circ\text{C}$ y $T_g = 400^\circ\text{C}$, son notablemente inferiores al PtC y PtSiC. Esto indicaría que la presencia de Si estabiliza el soporte SiC, y cuanto mayor es el contenido de Si más se retarda la gasificación del carbón. En el PtSiC la gasificación se retarda en aproximadamente 140°C respecto del PtC y prácticamente 240°C respecto del Pt/C comercial.

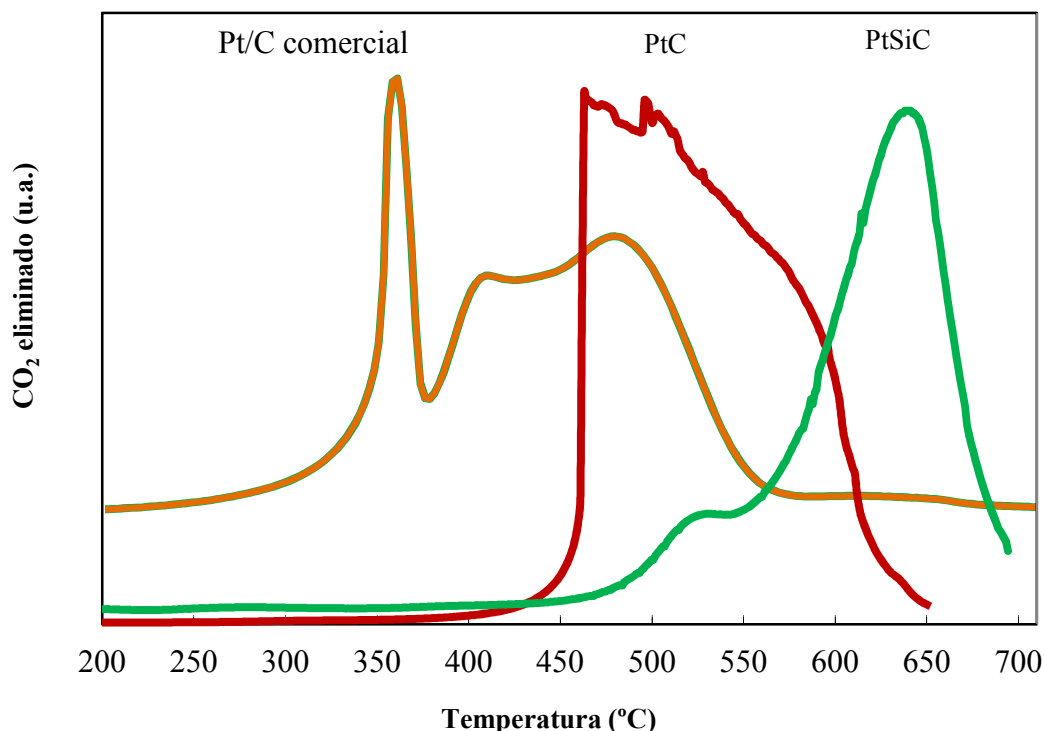


Figura VI.9 Perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO/MS, en 5% v/v de O₂ y flujo de Ar) de los sistemas PtC y PtSiC y Pt/C comercial.

Los resultados del análisis de reducción a temperatura programada (TPR) para los tres catalizadores se muestran en la Figura VI.10.

Para el catalizador PtSi, con 2% p/p de Pt, los resultados del TPR son similares a los mostrados en el Capítulo IV para el catalizador PtSi con 1 % p/p de Pt. Se observa un primer evento de reducción a baja temperatura a < 200°C y un segundo evento de reducción a ~ 405°C, lo que está en concordancia con los datos reportados por Ho y colab., que demuestran que las especies $\text{Pt}-(\text{O}-\text{Si}\equiv)_y^{n-y}$, ($n = +2$ o $+4$), con más interacción con el soporte, se reducen en el rango de 400-500°C [11].

El perfil de TPR correspondiente al catalizador PtC también muestra el consumo de hidrógeno en 2 regiones de temperaturas diferentes, aunque sólo se atribuye a un evento de reducción al pico de baja temperatura (~150°C) que puede ser asignado a la reducción de especies de óxidos de Pt de débil interacción con el soporte [11, 12]. Por otra parte, la señal a la temperatura más elevada (640°C), si bien registra consumo de H₂ también hay

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

liberación de CO; por lo tanto, este evento es asignado al consumo de H₂ por sitios insaturados y a la descomposición de los grupos oxigenados superficiales del soporte C.

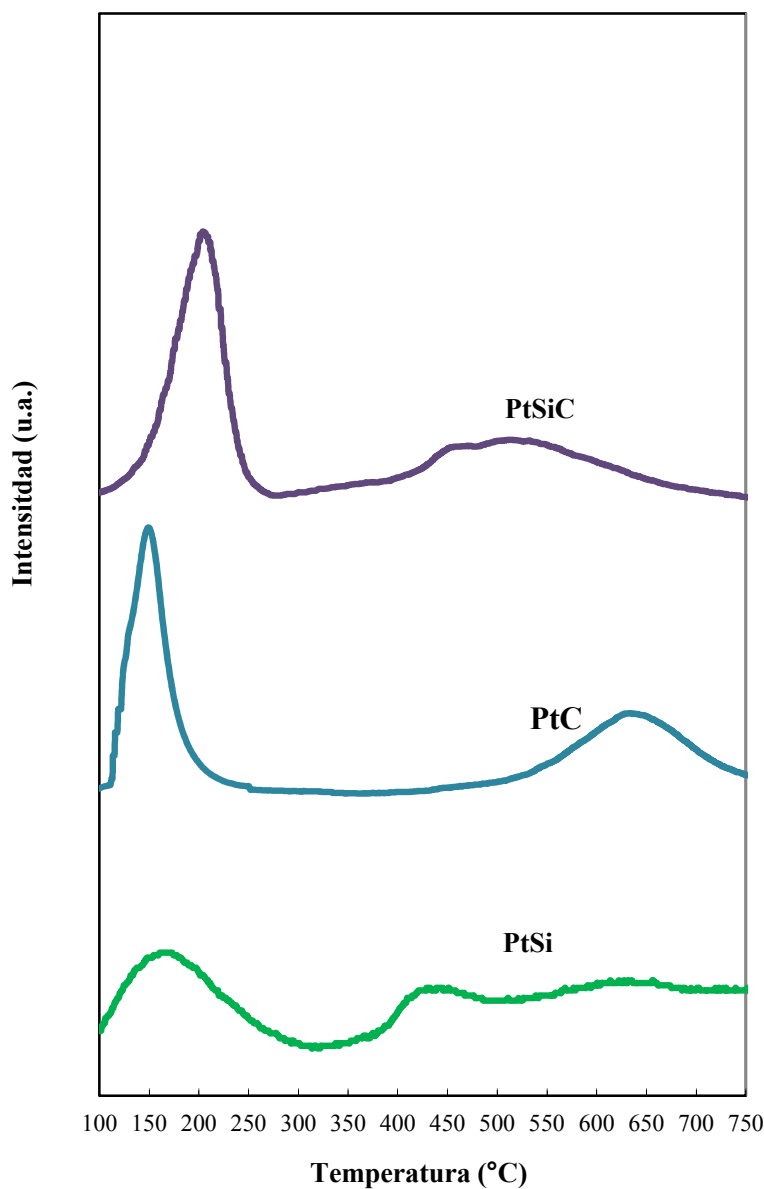


Figura VI.10 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) correspondientes a los catalizadores PtSiC, PtC y PtSi.

En el perfil de TPR de la muestra PtSi también se distinguen dos eventos de reducción del Pt (dado que no se registra liberación de CO ni CO₂). Una señal a baja temperatura, 200°C, siempre debido a Pt con baja interacción y una señal en el rango de 460-520°C asignada a especies de Pt con mayor interacción que las observadas en el catalizador PtSi.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Con el objetivo de determinar el consumo de H₂ correspondiente a la reducción del Pt, se consideró la región comprendida entre 200 y 560°C. Para la cuantificación, se utilizó una curva de calibración con CuO y se determinó que la reducción del platino estuvo entre 94 y 97% para todos los catalizadores.

Para la caracterización de los catalizadores por análisis de XPS, las muestras fueron reducidas durante 10 minutos a 350°C en una corriente de Ar con un 5% de H₂.

La muestra del catalizador PtSi fue reducida in-situ, mientras que las muestras (frescas y usadas) de los sistemas PtSiC y PtC fueron reducidas ex-situ debido a que con ellas no se pudieron formar pastillas y se trabajó con una muestra en polvo adherida a una cinta.

Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla VI.7 y en la Figura VI.11 donde se muestra la energía de enlace (BE) del Pt 4f_{5/2} y Pt 4f_{7/2}.

Catalizador	Pt/C	Pt/Si	C/Si	Pt(II)/Pt ^o	Pt ^o /Pt _{total}
Pt/SiO ₂ -C (Ar)	0,006	0,032	5,320	0,960	0,51
Pt/SiO ₂ -C	0,008	0,042	5,236	0,786	0,56
Pt/SiO ₂	-	0,024	-	-	1,00
Pt/C	0,008	-	-	1,040	0,49

Tabla VI.7 Resultados de XPS los niveles Pt 4f_{5/2} y Pt 4f_{7/2} de los catalizadores PtSiC, PtC y PtSi.

En todas las muestras se detectó la presencia de Pt^o y Pt(II), incluso en la muestra PtSiC tratada en Ar a 350°C. Esto estaría indicando que la reducción de Pt(IV) ocurre durante la etapa de preparación. Esto ha sido reportado en la literatura, en la que se indica que el Pt(IV) puede ser reducido durante etapa de impregnación debido a la presencia de grupos de oxígeno superficiales de soportes carbonosos [13].

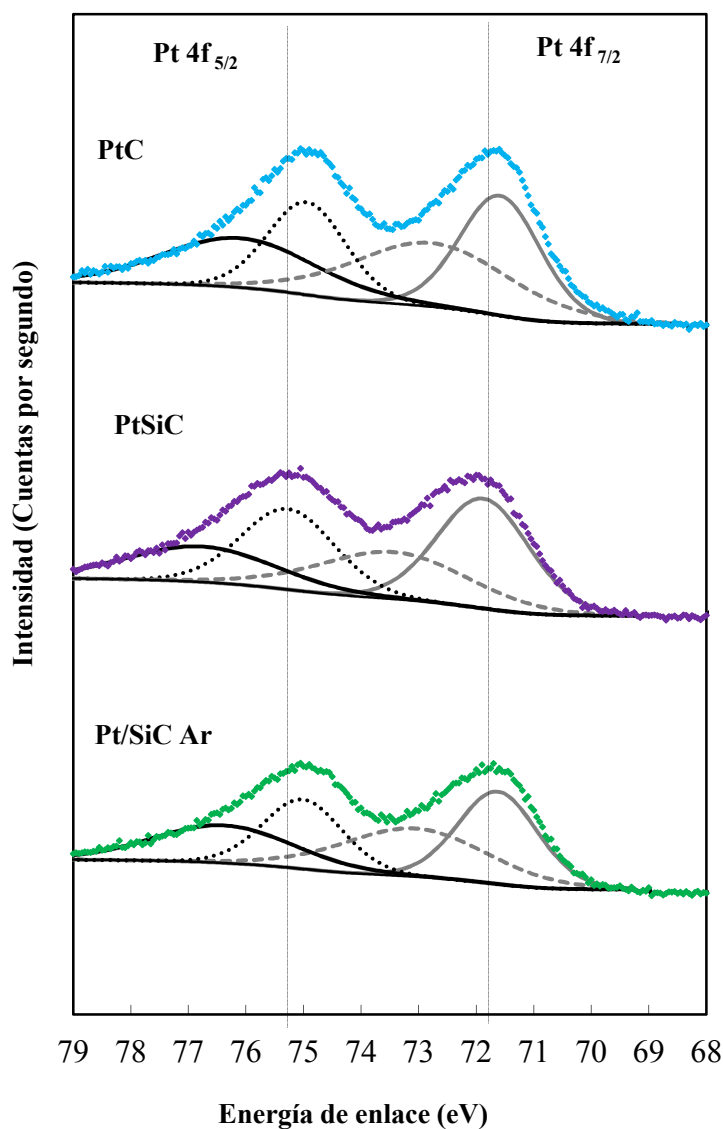


Figura VI.11 Espectros XPS de los niveles $Pt\ 4f_{5/2}$ y $Pt\ 4f_{7/2}$ de los catalizadores PtSiC y PtC

La muestra PtSi fue reducida in-situ a 350°C y los espectros muestran solo la presencia de Pt^0 .

Los resultados de las muestras de PtSiC y PtC, pre-reducidas ex-situ a 350°C, mostraron la presencia de $Pt(II)$, lo cual podría deberse a la oxidación por exposición a la atmósfera. La intensidad de la señal de Pt superficial para el catalizador PtSi es la más baja (Tabla VI.7), lo cual se encuentra en concordancia con los resultados de dispersión metálica.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

VI.5 Resultados de actividad catalítica

El equipo de reacción fue operado isotérmicamente a 450°C y presión atmosférica. En una etapa previa a la reacción, el catalizador fue reducido in-situ a 500°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹ durante 1 hora en una corriente de 30 cm³ min⁻¹ de H₂ puro. La concentración de la solución acuosa de glicerol se varió entre 10 y 50% p/p y se utilizó N₂ como gas de barrido cuyo caudal se varió entre 50 y 100 cm³ min⁻¹.

La selección de las condiciones operativas para evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de reformado de glicerol con vapor a diferentes tiempos espaciales [τ], se realizó, de manera de minimizar los gradientes de concentración y de temperatura entre la superficie sólida y el gas y de favorecer la conversión de glicerol a productos gaseosos (H₂, CO, CO₂ y CH₄), evitando la presencia de intermediarios líquidos (Capítulo III).

Los resultados de la actividad catalítica en el reformado con vapor del glicerol a 450°C, relación molar S/C~4 y WHSV~74 h⁻¹ (14,7 h⁻¹ de solo reactivo), masa de catalizador 0,2 g, caudal de bomba 0,15 cm³/min, 30 % de glicerol τ ~0,8 min, (Tabla VI.8), muestran que los catalizadores PtSiC y PtC alcanzan una conversión de glicerol a productos gaseosos de 83 y 85% respectivamente, mientras que el catalizador PtSi presenta una conversión más baja, del 64%. Se puede observar que los catalizadores con mayor dispersión metálica, PtSiC y PtC, son los que presentan selectividad más elevada a H₂ y CO.

Catalizador	X _G (%)	S _{H2}	S _{CO}	S _{CO2}	S _{CH4}	R _{H2}
PtSiC	83	51,0	78,0	16,6	5,4	3,0
PtC	85	52,0	87,5	8,7	3,8	3,1
PtSi	64	38,8	73,3	24,2	2,5	1,7

TablaVI.8 Resultados de actividad catalítica durante el reformado con vapor de glicerol después de 2 horas de reacción a 450°C. Condiciones operativas: masa de catalizador de 0,2 g, caudal de bombeo de solución acuosa al 30% de glicerol de 0,15 cm³/min, τ ~ 0,8 min.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

En la Tabla VI.9 se muestran resultados obtenidos con el catalizador PtSiC a diferentes valores de WHSV y relaciones S/C en la alimentación. Se puede observar que manteniendo el WHSV prácticamente constante (entre 5 y 5,7 h⁻¹), a medida que disminuye la relación H₂O/C, la selectividad a CO (S_{CO}) aumenta y la selectividad a CO₂ (S_{CO2}) disminuye debido a que la reacción de WGS se desfavorece. Además, se observa que con la disminución del WHSV, de 5,7 a 2,9 h⁻¹ para H₂O/C=4, la conversión es similar, pero el rendimiento a H₂ y S_{CO2} aumentan debido a la competencia entre el glicerol y el CO por los mismos sitios activos.

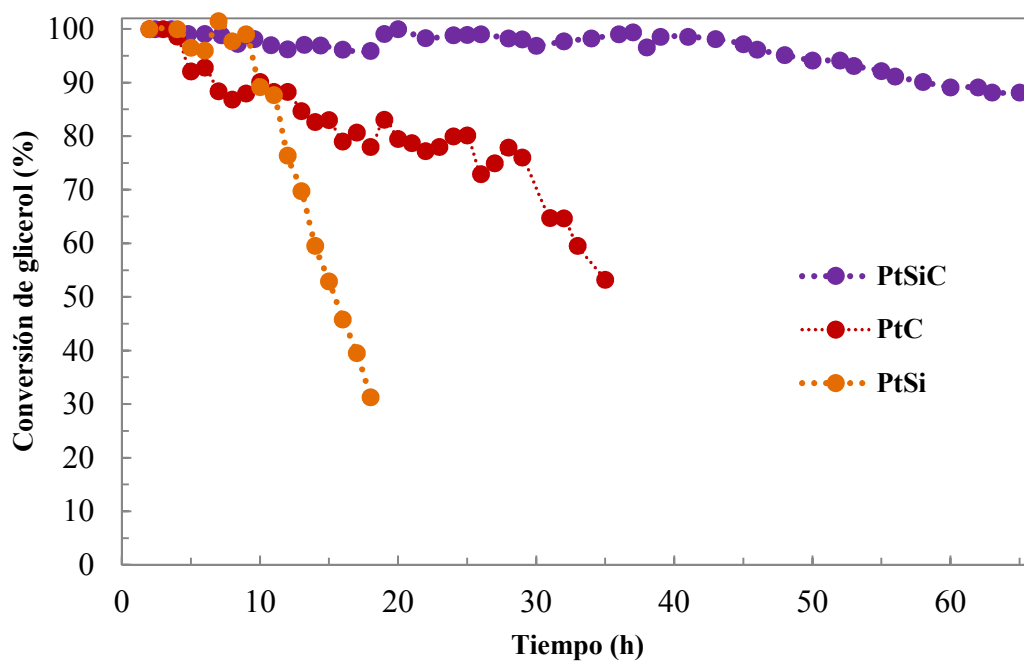
Alim. S/C	WHSV (h ⁻¹)	X _G	S _{H2}	S _{CO}	S _{CO2}	S _{CH4}	R _{H2}	H ₂ /CO	CO/CO ₂
15	5,0	98	60,0	46,0	48,0	6,0	4,1	3,4	1,0
4	25,7	70	43,0	81,0	13,8	5,2	2,1	1,9	4,0
	14,7	83	51,0	78,0	16,6	5,4	3,0	1,85	4,7
	5,7	100	68,8	52,5	41,7	5,8	4,8	3,1	1,3
	2,9	100	74,7	32,4	61,8	5,8	5,2	5,4	0,5
1,6	5,0	96	63,0	58,0	33,0	9,0	4,2	2,7	1,8

Tabla VI.9 Resultados de la reacción de reformado de glicerol con vapor sobre el catalizador Pt/SiO₂-C después de 2 horas de reacción a 450°C para diferentes relaciones de H₂O/C y de WHSV.

Si se analiza el comportamiento de los catalizadores PtSiC, PtC y PtSi con el tiempo de reacción se puede observar que estos materiales presentan diferencias notables en su comportamiento (Figura VI.12).

Los catalizadores PtSi y PtC pierden aproximadamente la mitad de su actividad inicial en un tiempo de 16 horas y 35 horas de reacción respectivamente. Mientras que el catalizador PtSi se desactiva luego de las primeras 8 horas en reacción cuando se emplea una relación S/C = 4 (Figura VI.12).

(a)



(b)

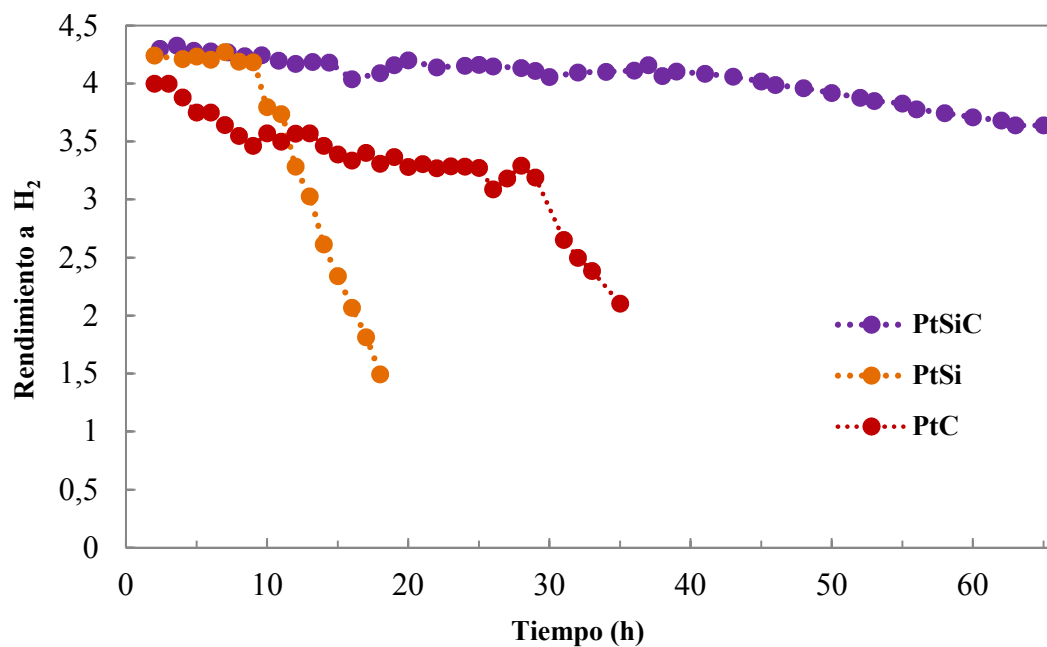


Figura VI.12 (a) Conversión del glicerol y (b) Rendimiento a H₂ en función del tiempo de reacción; a 450°C, WHSV = 8,7 h⁻¹ y S/C=4.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

VI.6 Desactivación de los catalizadores.

La caracterización por TEM de la muestra pos-reacción del catalizador PtSi (Tabla VI.10) indica un tamaño de partícula promedio $d_{va}= 2,4$ nm, muy similar al tamaño de partícula del catalizador fresco (2,2 nm), lo cual permite descartar el sinterizado como la principal causa de la desactivación.

Técnica de caracterización		Muestras pos-reacción		
		PtSi	PtC	PtSiC
TEM	d _{va} (nm)	2,4	2,8	1,5
TPO/TGA	%(C)	2	n.d	n.d
XPS	Relación atómica superficial Pt/C	n.d	n.d	0,005
	Relación atómica superficial Pt/Si			0,030

Tabla VI.10. Resultados de caracterización de los catalizadores pos-reacción.

A través de los análisis de TPO/TGA se determinó que el contenido de C en la muestra pos-reacción de Pt/SiO₂ fue 2%p/p y la temperatura de quemado del mismo fue aproximadamente 500°C. La velocidad de formación de carbón, calculada considerando la cantidad de carbón depositado durante 18 horas de reacción fue 1 mg C g_{cat}⁻¹ h⁻¹, la cual es considerablemente más baja que la reportada por Chiodo y colab., para el catalizador Ni/CeO₂ [14].

Además, el valor de la temperatura de quemado del carbón depositado es baja, lo cual indica que el carbón es del tipo encapsulante, típico del carbón de reactividad elevada, el cual resulta altamente desactivante. Esto explicaría la rápida desactivación del catalizador PtSi. Esto también ha sido discutido por Doukkali y colab., quienes reportaron un catalizador de Pt soportado sobre alúmina que presentó una fuerte desactivación provocada por un bajo contenido de carbón encapsulante [15].

Con respecto al catalizador PtC, la caracterización por TEM de la muestra pos-reacción indicó que la misma tiene un tamaño de partícula promedio $d_{va}= 2,8$ nm (Tabla VI.10). Esto corresponde a una pérdida del 50% de la dispersión metálica en 35 h de reacción, indicando que en este sistema el sinterizado contribuye fuertemente a la desactivación del catalizador. Sin embargo, debido a las características más ácidas del soporte C en

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

comparación con los soportes Si y SiC, la formación de coque sobre este catalizador no debería ser descartada.

Como se puede observar en la Figura VI.12, el catalizador más estable fue PtSiC, el cual pierde solo el 10% de su actividad inicial luego de 66 horas de reacción. La caracterización por TEM de la muestra pos-reacción (Figura VI.13) de este catalizador indica que tiene un tamaño de partícula promedio $d_{va}=1,5$ nm, muy similar al catalizador fresco (1,37 nm), lo cual es una evidencia de la elevada resistencia al sinterizado que tiene este catalizador debido a la mayor interacción del Pt con el soporte SiC. Sobre todo cuando se compara con la caída del 50 % de la dispersión metálica del catalizador PtC.

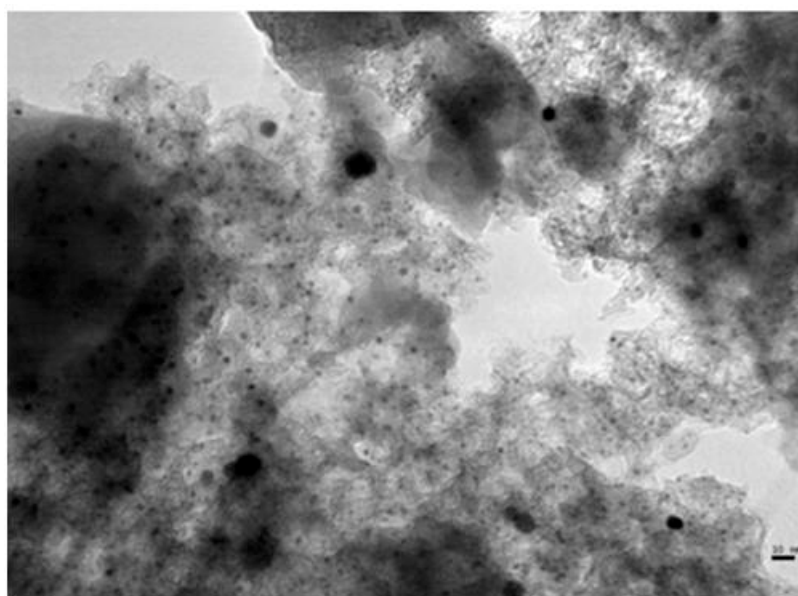


Figura VI.13 Microscopia de transmisión electrónica (TEM) del catalizador PtSiC usado en reacción.

Ya se indicó anteriormente, que la temperatura inicial de combustión del carbón del soporte en el catalizador PtC es 460°C, mientras que es de 520°C para el catalizador PtSiC (Figura VI.9). Por esta razón, no es posible determinar el contenido de coque empleando la técnica de TPO/TGA en los catalizadores usados ya que la combustión del soporte ocurre a la misma temperatura que el quemado del coque depositado.

Por esto, los depósitos de carbón de las muestras de catalizador usadas fueron caracterizados por espectroscopia Raman (Figura VI.14).

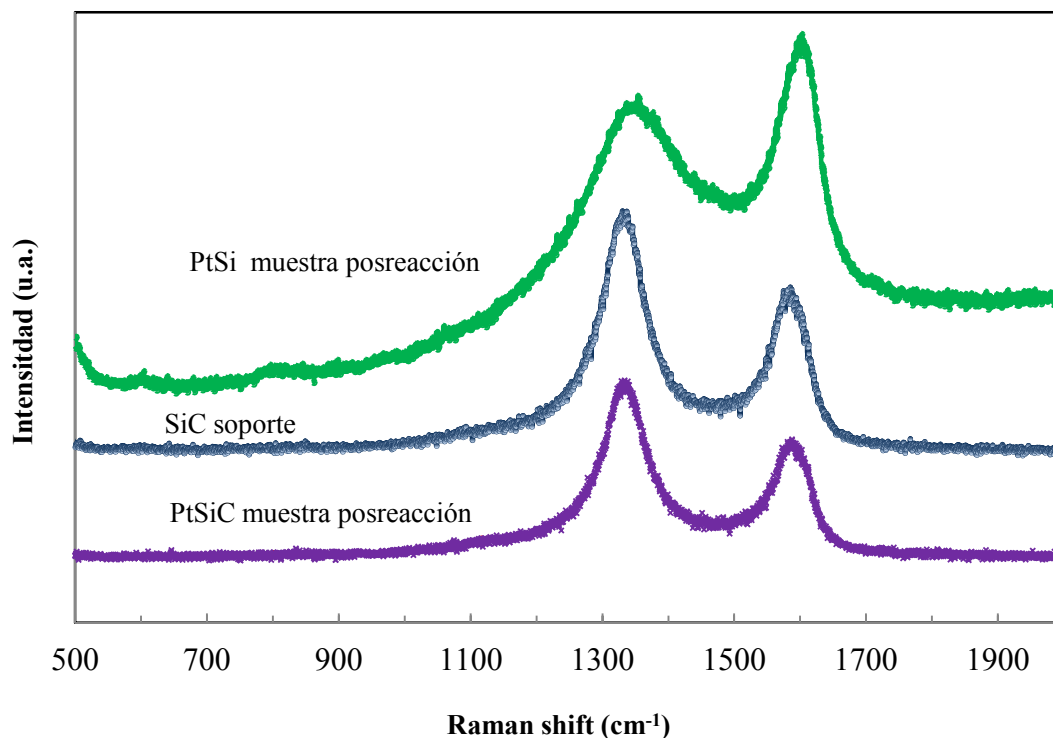


Figura VI.14 Resultados de espectroscopia Raman correspondiente a los sistemas PtSi y PtSiC.

En la Figura VI.14 se pueden observar las bandas D y D', a 1360 y 1610 cm^{-1} respectivamente, las cuales son asignadas carbono amorfo y la banda G a 1580 cm^{-1} corresponde a carbono grafitico, como fue indicado previamente en la sección V.4 del Capítulo V [16].

En la muestra pos-reacción del PtSi, las señales Raman aparecen a 1360 y 1610 cm^{-1} , las cuales son típicas de depósitos de carbono no cristalino.

Los espectros Raman de la muestra pos-reacción del PtSiC y del soporte SiC son muy similares por lo que no es posible distinguir entre el carbón depositado y el carbón del soporte.

Los análisis de XPS del catalizador PtSiC usado (Tabla VI.10), muestran una leve disminución de la señal del Pt superficial, lo cual está en concordancia con un grado leve de sinterizado y además podría también indicar un cubrimiento de las partículas de Pt por depósitos de carbón. En cualquiera de los dos casos, se puede afirmar que tanto el sinterizado como la deposición de carbón no son importantes ya que la actividad del catalizador resulta muy estable en el tiempo. En este catalizador PtSiC, la presencia de

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

partículas pequeñas metálicas no solo favorecería las reacciones de ruptura del enlace C-C para producir hidrógeno sino que además previenen la formación de precursores de coque y su deposición.

VI.7 Conclusiones parciales del capítulo

De los resultados mostrados en este capítulo, resulta que el catalizador PtSiC es muy interesante para utilizarlo en el reformado de glicerol con vapor de agua a baja temperatura debido a las características del soporte y de las partículas metálicas altamente dispersas.

Además, el soporte SiC presenta una superficie específica elevada debido a su mesoporosidad que, sumada a su falta de acidez superficial, resulta un soporte ideal para evitar las reacciones de deshidratación que conducirían a la formación de coque y la desactivación del catalizador.

Además de estas características, el catalizador PtSiC cuenta con una muy buena dispersión de las partículas metálicas, lo cual favorece las reacciones de ruptura de los enlaces C-C y favorece la interacción del metal con el soporte, lo que le confiere una alta resistencia al sinterizado.

Por lo tanto, las características del catalizador PtSiC permitieron alcanzar no solo niveles elevados de selectividad a H_2 sino también una velocidad de deposición de coque muy baja.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

Referencias bibliográficas

- [1] High specific surface area of SiO₂-C meso-and nanoporous materials textural assessment and surface development. Lombardi B., Pompeo F., Scian A. N., Nichio N. N. *Materials Letters* 106 (2013) 393-395.
- [2] Formation of Pt nanoparticles in mesoporous silica channels via direct low-temperature decomposition of H₂PtCl₆.6H₂O. Li N., Hu Z., Zheng M., Lu H., Zhao B., Zhang S., et al. *Materials Letters* 106 (2013) 193-196.
- [3] Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. Fraga M, Jordão E., Mendes M., Freitas M., Faria J., Figueiredo J. *Journal of Catalysis* 209 (2002) 355-364.
- [4] The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Rodriguez-Reinoso F. *Carbon Vol. 36, No. 3, (1998) 159-175.*
- [5] Preparation of silica nanoparticles from waste silicon sludge. Ding H., Li J., Gao Y., Zhao D., Shi D., Mao G., et al. *Powder Technology* 284 (2015) 231-236.
- [6] Preparation of Ru/graphene-meso macroporous SiO₂ composite and their application to the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. Niu T., Liu G. L., Liu Y. *Applied Catalysis B Environment* 154 (2014) 82-92.
- [7] Microstructure characterization of SiC nanowires as reinforcements in composites. Dong R., Yang W., Wu P., Hussain M., Xiu Z., Wu G., et al. *Materials Characterization* 103 (2015) 37-41.
- [8] Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods. Omidin Z., Ghasemi A., Bakhshi S. *Ceramics International* 41 (2015) 5779-5784.

Capítulo VI.

Catalizadores de Pt sobre soportes de base carbonosa

- [9] X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Li Z. Q., Lu C. J., Xia Z. P., Zhou Y., Luo Z. *Carbon* 45 (2007) 1686-1695.
- [10] Optimal temperatures for catalytic regeneration of activated carbon. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Shter G. E., Grader G. S. *Carbon* 35 (1997) 1527-1531.
- [11]. Reduction of platinum dispersed on dealuminated beta zeolite. Ho L. W., Hwang C. P., Lee J. F., Wang I., Yeh C. T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136 (1998) 293-299.
- [12] Enhanced sulfur tolerance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of tetralin by addition of fluorine. Jongpatiwut S., Rattanapuchapong N., Rirksomboon T., Osuwan S., Resasco S. *Catalysis Letters* 122 (2008) 214-222.
- [13] The role of rhenium in the conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum-rhenium catalysts. Kunkes E. L., Simonetti D. A., Dumesic J. A., Pyrz W. D., Murillo L. E., Chen J. G., et al. *Journal of Catalysis* 260 (2008) 164-177.
- [14] Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Frusteri F. *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 1-7.
- [15] Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts. El Doukkali M., Iriondo A., Arias P. L., Cambra J. F., Gandarias I., Barrio V. L. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8298-8309.
- [16] Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V., Holmes W., Files B., et al. *Carbon* 42 (2004) 1783-1791.

CAPÍTULO VII

Conclusiones y perspectivas

VII.1 Conclusiones generales

En los últimos años ha sido notorio el crecimiento de trabajos científicos dirigidos a la producción de hidrógeno a partir de materias primas provenientes de biomasa. Sin embargo, en la actualidad no se ha alcanzado el nivel de conocimiento que permita una aplicación tecnológica industrial, lo que indica que hay que continuar profundizando los estudios en esta temática.

Argentina es un país de fuerte carácter agrícola-forestal por lo que el aprovechamiento de la biomasa puede generar un desarrollo industrial estratégico. Considerando que nuestro país tiene disponibilidad de glicerol a bajo costo proveniente de la industria del biodiesel, es claro que resulta interesante estudiar la obtención de hidrógeno a partir del glicerol.

Este tema de investigación, según lo revela la revisión bibliográfica, comenzó a ser estudiado por unos pocos grupos de investigación del mundo desde el año 2007. En ese contexto, este trabajo de Tesis estableció como objetivo general el estudio de catalizadores metálicos soportados que resulten activos, selectivos y estables en el reformado del glicerol con vapor de agua, empleando bajas temperaturas de reacción que permitan la sustentabilidad del proceso.

Del primer análisis realizado en esta tesis, con una mezcla reactiva al 10% de glicerol en agua, S/C molar ~ 15 y WHSV = 26 h^{-1} , se ha determinado que a 600°C los catalizadores de Ni preparados sobre sílice (NiSi) y sobre alúminas modificadas por Ce y/o Zr (NiCe α NiZr α NiCeZr α), permiten alcanzar la conversión total a productos gaseosos con una composición de H_2 $\sim 70\%$ molar. En cambio, a 500°C los únicos catalizadores que presentan alta conversión son NiCe α ($X_G=100\%$) y NiSi ($X_G=95\%$), con una composición en los gases de $\sim 60\%$ molar de H_2 .

Los resultados de los ensayos de estabilidad demuestran que el catalizador NiSi presenta la menor formación de carbono y en consecuencia el mayor nivel de estabilidad, lo que indicaría la potencialidad de la sílice como soporte para esta reacción.

Por otra parte, la actividad de los catalizadores de PtSi y PtCeZr α a 400°C indica que se obtiene aproximadamente conversión total a productos gaseosos, poniendo en evidencia la mayor capacidad del Pt para las reacciones de ruptura de enlaces C-C.

De esta primera etapa se concluye que la utilización de un soporte de características neutras y de alta área superficial como SiO_2 y el empleo del Pt como fase activa es apropiada para continuar con el estudio de la reactividad de diferentes alcoholes que permitan dilucidar la complejidad de reacciones presentes en el reformado del glicerol.

A partir de la reacción de alcoholes de tres átomos de carbono (C_3), más simples que el glicerol, se identificaron los intermediarios de reacción y se determinó la contribución de las reacciones de ruptura de los enlaces C-C frente a las reacciones de ruptura de los enlaces C-O. Se determinó que la formación de aldehídos como compuestos intermediarios de reacción producen la desactivación del catalizador debido a la fuerte adsorción de los mismos sobre los sitios metálicos, mientras que la formación de hidroxialdehídos como intermediarios resultan muy reactivos a la ruptura de enlaces C-C que favorecen el camino de reacción para la producción de gases.

Además, estos resultados permitieron establecer la falta de reactividad y ausencia de reacciones de ruptura de los enlaces C-O y C-C cuando la molécula tiene una función alcohol secundario.

La formación de acetol como producto intermediario en el reformado del glicerol se produce por reacciones de ruptura del enlace C-O sobre el sitio metálico o por deshidratación sobre sitios ácidos del soporte, y se determinó que el acetol es el principal intermediario responsable de posteriores reacciones laterales que conducen a la formación de coque y a la desactivación.

El camino de reacción principal para la obtención de productos gaseosos involucra reacciones de ruptura de enlaces C-C de aldehídos tales como el 2,3-dihidroxipropanal que posteriormente produce etilenglicol. Así, el etilenglicol es el principal intermediario en el camino a productos gaseosos.

Una vez establecidas las reacciones involucradas y las características necesarias del catalizador para la producción de hidrógeno, queda claro que para mejorar el catalizador de Pt se requiere desarrollar un soporte con propiedades neutras que eviten las reacciones de deshidratación y lograr alta dispersión de la fase metálica de manera de obtener el máximo número de sitios activos para las reacciones de ruptura de C-C.

La búsqueda de un soporte que mantenga sus propiedades neutras pero que además aporte una mayor área superficial y permita altas dispersiones metálicas, condujo al estudio de

materiales de base carbonosa. Se prepararon composites de $\text{SiO}_2\text{-C}$ que poseen como características principales elevada superficie específica, mesoporosidad y baja acidez superficial.

Una característica destacable de estos soportes es la presencia de mesoporosidad, en torno a 200 y 250 Å para C y SiC respectivamente, que no está presente en los soportes comerciales de C que solo presentan microporos.

Los materiales SiC y C tienen contenidos de Si muy diferentes, relación másica C/Si ~ 1 y 12 respectivamente, logradas por tratamiento con HF para la eliminación parcial del Si. Los resultados de esta tesis muestran que, si bien ambos materiales presentan baja concentración de grupos oxídicos superficiales, en el soporte C hay una concentración mayor que en SiC debido a la presencia de grupos quinona. Esto indicaría que el tratamiento con HF provoca cierta oxidación superficial originando grupos carbonílicos pero sin originar grupos carboxílicos.

En este trabajo se demuestra que SiC tiene sitios superficiales básicos y sitios ácidos débiles de Lewis. Mientras que C tiene una contribución mayor de los sitios ácidos fuertes de Lewis o sitios ácidos de Brønsted.

Cuando se utilizan soportes carbonosos es muy importante determinar la estabilidad frente a la gasificación del C. Los resultados del trabajo demostraron que la presencia de Si otorga mayor estabilidad al soporte SiC. En el PtSiC la gasificación del soporte ocurre a 640°C y en PtC ocurre a 500°C, mientras que en un Pt/C comercial la gasificación ocurre a 400°C.

Los catalizadores de Pt soportados sobre SiC y C presentan muy alta dispersión, dado que tienen partículas metálicas del orden del 1,4 nm.

Los resultados de la actividad catalítica a 450°C, con una mezcla reactiva al 30% de glicerol en agua, S/C ratio ~ 4 y WHSV $\sim 74 \text{ h}^{-1}$, muestran que los catalizadores PtSiC y PtC alcanzan una conversión de glicerol a productos gaseosos de 83 y 85% respectivamente, superiores al 64% obtenido con PtSi en las mismas condiciones. Del mismo modo, PtSiC y PtC alcanzan la mayor selectividad a H_2 y CO_2 .

Hay diferencias significativas en la estabilidad de estos catalizadores. Los catalizadores PtSi y PtC pierden aproximadamente el 50% de su actividad luego de 16 y 35 horas de reacción respectivamente. El catalizador más estable es PtSiC, el cual pierde solo el 10% de su actividad luego de 66 horas de reacción.

Se determinó por TEM que el catalizador de PtSiC usado no presenta cambios en el tamaño de partículas, lo cual es una evidencia de la elevada resistencia al sinterizado que tiene este catalizador. Los resultados de caracterización por XPS también muestran una muy leve disminución de la señal del Pt superficial por XPS, lo cual podría indicar un ligero cubrimiento de las partículas de Pt por depósitos de carbón. Con esto se puede afirmar que tanto el sinterizado como la deposición de carbón no son importantes ya que la actividad del catalizador resulta muy estable en el tiempo. La presencia de pequeñas partículas metálicas en PtSiC no solo favorecería las reacciones de ruptura del enlace C-C para producir hidrógeno sino que además previenen la formación de precursores de coque y su deposición.

VII.2 Perspectivas

La molécula de glicerol, no solo es interesante desde el punto de vista económico y de la disponibilidad en la Argentina, sino que potencialmente permitiría obtener 4 moles de H_2 por mol de glicerol. Esto es interesante, pero no sencillo. El estudio realizado en esta tesis demuestra que la selección del catalizador es un verdadero desafío para la producción de hidrógeno a partir del glicerol. Si el objetivo es utilizar temperaturas de reacción por debajo de $500^\circ C$, no es posible reemplazar el Pt por otros metales de menor costo, como podría ser el Ni, debido al aumento de productos de reacción provenientes de la ruptura de enlaces C-O que provocan no solo productos líquidos que disminuyen el rendimiento a hidrógeno sino que además generan compuestos intermediarios de coque que terminan desactivando el catalizador.

Si el Pt resulta una fase metálica activa y selectiva para trabajar a $400^\circ C$, a pesar de su elevado costo, resulta crucial el desarrollo de un catalizador que presente alta dispersión metálica, no solo para el máximo aprovechamiento del Pt sino que además se ha demostrado que mejoran el rendimiento a hidrógeno y reducen la formación de coque.

El desarrollo de un soporte de base carbonosa como el estudiado en esta tesis permite obtener no solo un catalizador con alta dispersión sino que además permitiría recuperar el Pt del catalizador usado con un simple tratamiento de quemado.

Queda pendiente trabajar sobre estos últimos aspectos, referidos fundamentalmente a las posibilidades de regeneración en una atmósfera controlada y al estudio de la recuperación

del Pt por quemado del catalizador y posterior disolución en agua regia para obtener nuevamente la sal precursora de Pt.

Por último, es necesario continuar con estudios de la reacción con una concentración mayor al 30% de glicerol que se ha realizado en esta tesis, considerando que el glicerol crudo obtenido del proceso de biodiesel tiene una concentración próxima al 80%. La presencia de impurezas habituales en las materias primas provenientes de biomasa puede provocar desactivación en los catalizadores empleados. El glicerol crudo contiene 5% de sales (Cloruros y Sulfatos) y 3 % de MONG (materia orgánica no glicerol). Estas impurezas podrían ser venenos para los catalizadores metálicos y deberían ser estudiados.

ANEXO I

Trabajos Publicados

Trabajos publicados en revistas internacionales con referato:

1) Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production.

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Gerardo F. Santori, Nora N. Nichio.

Catalysis Communications 10 (2009) 1656–1660.

2) Steam reforming of alcohols for hydrogen production.

Ivana Buffoni, Gerardo Santori, Francisco Pompeo, Nora Nichio.

Current Catalysis 3 (2014) 220-228.

3) Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO₂-C composite.

Ivana Buffoni, Martín N. Gatti, Gerardo F. Santori, Francisco Pompeo and Nora N. Nichio.

International Journal of Hydrogen Energy, 42, 18, (2017), 12967-12977.

Trabajos presentados en congresos:

1) Catalizadores de Níquel en la aplicación de la vaporeformación de Glicerina para la obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Adrian Guzman Pericone, Juan Carlos Gonzalez, Nora N. Nichio.

XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Málaga, España, 22-27 Junio 2008.

2) Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerol on Nickel Catalyst

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Adrian Guzman Pericone, Juan Carlos Gonzalez, Nora N. Nichio.

"Catalysis for clean energy and sustainable chemistry" (CCESC) 2008, Madrid, 17-20 Junio 2008.

3) Obtención de hidrógeno a partir de glicerina

Francisco Pompeo; Ivana N. Buffoni; María Laura Barbelli; Gerardo F. Santori; Nora N. Nichio. Tercer Congreso Nacional, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía San Juan, Argentina .HYFUSEN 2009.

4) Catalizadores de Níquel aplicados en el reformado de glicerina con vapor para la obtención de hidrógeno y/o gas de síntesis

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Adrian Guzman Pericone, Juan Carlos Gonzalez, Nora N. Nichio.

XVI Congreso Argentino de Catálisis, Buenos Aires, Argentina, 3-7 de Agosto de 2009.

5) Hydrogen from glycerol reforming

María Laura Barbelli; Ivana N. Buffoni; Francisco Pompeo; Gerardo F. Santori; Nora N. Nichio. Congreso Mundial de Ingeniería. Buenos Aires, Argentina, 17-20 de Octubre de 2010.

6) Vaporeformación de alcoholes C3 para obtención de hidrógeno.

Buffoni Ivana, Santori Gerardo, Pompeo Francisco, Nichio Nora.

Tercer Congreso Nacional, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Mar del Plata, Argentina .HYFUSEN 2011.

7) Obtención de hidrógeno por vaporeformación del glicerol.

Buffoni Ivana, Santori Gerardo, Pompeo Francisco, Nichio Nora.

Tercer Congreso Nacional, Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Mar del Plata, Argentina .HYFUSEN 2011.

8) Producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor de etilenglicol empleando catalizadores de Ni y Pt-Ni.

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Deborah Vargas, Cristiane Henriques Laura Cornaglia, Gerardo Santori, Nora Nichio.

5to. Congreso Nacional, 4to. Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Córdoba, Argentina, 10 - 14 de Junio de 2013.

9) **Estudio termodinámico del reformado con vapor de etilenglicol**

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Nora Nichio.

XVIII Congreso Argentino de Catálisis. San Luis, Argentina, 2013.

10) **Estudio termodinámico comparativo del reformado con vapor y reformado oxidativo del etilenglicol para la obtención de hidrogeno.**

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Nora Nichio.

Congreso Argentino de Ingeniería Química-VII CAIQ 2013 y 2das JASP. Rosario, Argentina. Octubre 2013.